Über farbige Salze aus farblosen Nitrokörpern.

Inaugural-Dissertation

der

Hohen philosophischen Fakultät

der

Universität Leipzig

zur

Erlangung der Doktorwürde

vorgelegt von

Arthur Henry Salway

aus **Chesterfield** (England).

Weida i. Th.
Druck von Thomas & Hubert
Spezialdruckerei für Dissertationen
1906.

Angenommen von der mathematisch-naturwissenschaftlichen Sektion auf Grund der Gutachten der Herren

Hantzsch und Beckmann.

Leipzig, den 28. Juli 1906.

Der Procancellar.
Marx.

Nachstehende Arbeit wurde auf Veranlassung des Herrn Professor Dr. A. Hantzsch im Chemischen Laboratorium der Universität Leipzig ausgeführt.

Ich erlaube mir, meinem hochverehrten Lehrer,

Herrn Professor Dr. A. Hantzsch,

meinen herzlichsten Dank für die mir bei Ausführung vorliegender Arbeit gewährte Unterstützung auszusprechen.

Inhaltsverzeichnis.

Seite

Allgemeiner Teil 7
Experimenteller Teil 25
Nitroessigäther 25
Salze aus Nitroessigester 25
Affinitätskonstante des Nitroessigesters 26
Nitropropionester 26
Salze aus Nitropropionester 27
Affinitätskonstante des Nitropropionesters 27
Nitromalonamid 32
Nitromalonester 32
Salze aus Nitromalonester 33
Affinitätskonstante des Nitromalonesters 34
Nitrobarbitursäure 35
Dimethylnitrobarbitursäure 36
Phenylmethylnitropyrazolon 39
p-Nitrophenylnitromethan 44
o-Nitrophenylnitromethan 56
Isonitrosoacetessigäther 58
Salze aus Isonitrosoacetessigäther 58
Affinitätskonstante des Isonitrosoacetessigäthers . . . 60
Aci-Methylester aus Nitromalonester, Nitrobarbitursäure und Dimethylnitrobarbitursäure 64
Methylierung des Nitromalonesters 65
Methylierung der Dimethylnitrobarbitursäure 68
Methylierung der Nitrobarbitursäure 71

Allgemeiner Teil.

Bekanntlich sind die Nitroparaffine Pseudosäuren, die durch Alkalien in Salze der Aci-Nitrokörper übergehen; aus diesen Salzen werden durch Säuren primär die freien Aci-Nitrokörper, also die echten Säuren erzeugt, die sich aber meist sehr rasch zu den ursprünglichen Nitrokörpern zurückisomerieren:

Echte Nitrokörper	Aci-Nitrokörper	Aci-Nitrosalz
$R \cdot CH_2NO_2$	$RCH : NOOH$	$RCH : NOOMe$
Pseudosäuren, stabil.	Echte Säuren, labil.	Salze der echten Säuren.

Die Salze aus Mono-nitroparaffinen (Nitromethan,[1]) Nitroäthan,[2]) Phenylnitromethan[3]) usw.) sowie aus ihren Monohalogenderivaten sind farblos; farbig, und zwar intensiv gelb sind dagegen die Salze aus den an sich auch farblosen Dinitroparaffinen $R \cdot CH(NO_2)_2$, wie Dinitromethan und Dinitroäthan,[4]) aus Trinitromethan[5]) (Nitroform) $CH(NO_3)_3$, aus Nitrophenylnitromethanen[6]) (o-, m- und p-$NO_2 \cdot C_6H_4CH_2NO_2$), sowie aus einigen farblosen Nitroketonen.

Systematische Untersuchungen über das Auftreten der Körperfarbe bei der Salzbildung dieser farblosen Pseudosäuren, sowie über die Konstitution dieser Salze sind bis

---

[1]) V. Meyer, Ann. Chem. **171,** 32.

[2]) Nef, Ann. Chem. **280,** 288; Jones, Amer. chem. journ. **20,** 1.

[3]) Hantzsch und Schultze, Berl. Ber. **29,** 299; Holleman, Rec. trav. chim. **13,** 403.

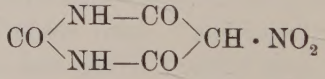
[4]) Chancel, Compt. rend. **86,** 399; Ter Meer, Ann. Chem. **181,** 1.

[5]) Hantzsch und Rinckenberger. Berl. Ber. **32,** 628.

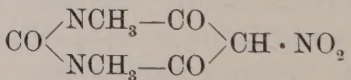
[6]) Holleman, Rec. trav. chim. **15,** 365.

jetzt noch nicht ausgeführt worden. Mit diesem Problem befaßt sich die vorliegende Untersuchung. Für diese Versuche über das Auftreten der Körperfarbe bei Salzen aus farblosen Nitrokörpern wurden selbstverständlich nur solche Metalle gewählt, deren Jonen farblos sind, also vorwiegend die Alkalimetalle und Erdalkalimetalle, sodann Silber und Quecksilber und eventuell Thallium. Wenn im folgenden von den „Salzen" des betreffenden Nitrokörpers gesprochen wird, sind also immer nur die Salze dieser „farblosen" Metalle gemeint.

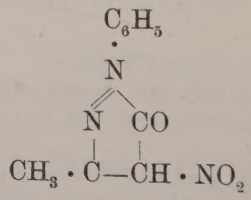
Als Versuchsobjekte dienten zunächst die auf Salzbildung überhaupt noch nicht untersuchten Nitrofettsäureester, Nitroessigester $CH_2NO_2 \cdot COOC_2H_5$ und Nitropropionester $CH_3 \cdot CHNO_2 \cdot COOC_2H_5$, sodann Nitromalonsäureester $CHNO_2 : (COOC_2H_5)_2$ und Nitromalonamid $CHNO_2 : (CONH_2)_2$; hierauf ringförmige Derivate mit der Gruppe $CO \cdot CHNO_2 \cdot CO$, nämlich die von Holleman[1]) bereits studierte Nitrobarbitursäure



die Dimethylnitrobarbitursäure



dann das Phenylmethylnitropyrazolon



[1]) Holleman, Rec. trav. chim. **16**, 162.

endlich die Nitrophenylnitromethane, deren Salze bisher nur flüchtig untersucht worden waren — und als Anhang der eigentlich nicht hierhergehörige Isonitrosoacetessigäther.

Die Resultate der Arbeit sind kurz folgende:

Nitroessigester und Nitropropionester zeigen zunächst als Pseudosäuren einige bemerkenswerte Eigenschaften. Sie sind in Wasser ziemlich leicht löslich und gestatten somit direkte Bestimmung der Leitfähigkeit. Sie sind äußerst schwache Säuren (Nitroessigester $K = 1{,}42 \cdot 10^{-6}$, Nitropropionester $K = 4{,}0 \cdot 10^{-7}$). Die Salze reagieren fast neutral; also ist die Hydrolyse sehr gering und kaum direkt bestimmbar. Aus 1 Mol. Nitroessigester-Natrium und 1 Mol. Salzsäure erhält man bei Leitfähigkeitsmessungen sofort den Endwert, der nur wenig größer als der Kochsalzwert ist; dagegen tritt bei dem System 1 Mol. Nitropropionester-Natrium und 1 Mol. Salzsäure das Zeitphänomen, also der Übergang von echter Säure zu Pseudosäure, sehr deutlich auf. Aus der sofort nach dem Mischen beobachteten Leitfähigkeit kann man mit einiger Wahrscheinlichkeit die Affinitätskonstante des Aci-Nitropropionesters extrapolieren, wonach derselbe etwa so stark wie Ameisensäure wäre. Der Endwert ist aber auch beim Nitropropionester nicht ganz derjenige des Kochsalzes, wonach also doch ein Gleichgewicht zwischen der echten Säure und Pseudosäure besteht, in welchem die echte Säure noch in sehr geringen Mengen vorhanden ist:

$$\begin{matrix} COOC_2H_5 \\ CH_3 \end{matrix}\!\!>\!C : NOONa \longrightarrow$$

$$\begin{matrix} COOC_2H_5 \\ CH_3 \end{matrix}\!\!>\!C : NO'_2 + H' \rightleftarrows \begin{matrix} COOC_2H_5 \\ CH_3 \end{matrix}\!\!>\!CH \cdot NO_2$$

Die Salze der Aci-Nitrofettsäureester kristallisieren gut, sind relativ beständig und an sich und in wässeriger Lösung völlig farblos. Die Ammoniumsalze werden aus indifferenten Lösungsmitteln so rasch gefällt, daß die Ammoniakreaktion hier keinen Hinweis auf ihre Natur als Pseudo-

säuren ergibt. Farblos sind auch die Salze und Jonen aus Nitromalonamid, obgleich Nitromalonamid, zufolge der neu bestimmten Affinitätskonstante ($K = 0{,}0581$) in wässeriger Lösung als eine ziemlich starke Säure isomerisiert und ionisiert ist.

Der Nitromalonester, der nur wenig stärker als Nitromalonamid ist ($K = 0{,}073$) sowie die äußerst starke Nitrobarbitursäure sind als solche im flüssigen bezw. festen Zustande farblos und bilden auch im Gegensatz zu manchen Literaturangaben stets farblose Monometallsalze; jedoch sind die wässerigen Lösungen, d. h. die Jonen beider Säuren gelb. Daß manche sekundäre Salze, z. B. das Kaliumsalz, und tertiäre Salze, z. B. das Silbersalz, gelb sind, mag wegen der ähnlichen Verhältnisse bei den Phosphaten vorläufig außer Betracht bleiben.

Eigenartige neue Verhältnisse zeigen sich bei der Dimethylnitrobarbitursäure, deren Salze bisher überhaupt noch nicht rein, sondern stets durch die bei ihrer Darstellung aus Coffein gleichzeitig entstehende Dimethyl-violursäure verunreinigt erhalten worden waren und daher in der Literatur als intensiv farbig, häufig als violett angegeben sind. Tatsächlich ist nicht nur reine Dimethylnitrobarbitursäure, sondern auch ihr Ammonium- und Silbersalz farblos; farbig, und zwar stets rein gelb, sind aber alle übrigen Salze. Man begegnet hier also derselben Tatsache, wie beim Salicylaldehyd, nämlich daß selbst die Salze der positivsten farblosen Kationen nicht übereinstimmende Körperfarbe besitzen. Noch etwas komplizierter liegen die Verhältnisse bei den Salzen aus Phenyl-methyl-nitropyrazolon. Auch hier ist das Silbersalz farblos, dafür aber statt des Ammoniumsalzes das Quecksilbersalz farblos. Die übrigen Salze sind farbig und zwar, wie die Jonen, meist gelb. Einige Salze treten aber bisweilen auch in einer roten Modifikation auf; so wird z. B. das gelbe Natriumsalz beim Erhitzen unter Toluol rot, um freilich bei gewöhnlicher Temperatur, namentlich durch Luftfeuchtigkeit, sehr rasch wieder gelb

zu werden. Diese Eigentümlichkeit erinnert an die analogen Erscheinungen bei den Salzen aus Nitrophenolen, die nach der neuesten Publikation von Hantzsch[1]) in einer gelben und roten Form existieren. In der Tat besitzen auch die Muttersubstanzen, das Nitro-phenyl-methylpyrazolon und die Nitrophenole dieselben tautomeren Atomgruppen

$$\begin{array}{l} -CO \\ | \\ -CHNO_2 \end{array} \quad \text{oder} \quad \begin{array}{l} -COH \\ | \\ -CNO_2 \end{array}$$

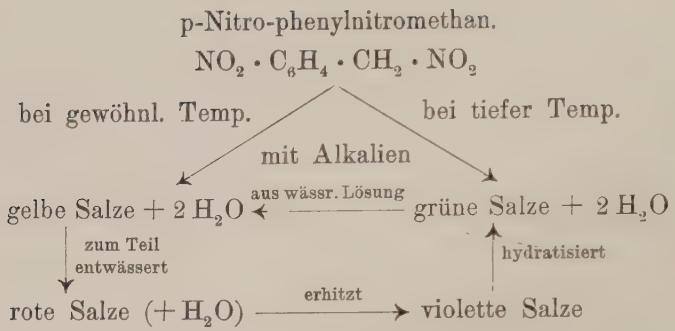
Die eigenartigsten Erscheinungen zeigen aber die Salze aus Para-Nitrophenylnitromethan

$$(1)NO_2 \cdot C_6H_4 \cdot CH_2NO_2(4)$$

die bisher nur ganz flüchtig von Hantzsch und Veit[2]) untersucht worden waren. Kalium-, Rubidium- und Caesiumsalz des p-Nitrophenylnitromethans können aus Wasser in zwei verschiedenfarbigen Modifikationen, nämlich goldgelb und olivgrün erhalten werden, die beide zwei Moleküle Kristallwasser erhalten. Die goldgelben Salze entstehen durch Kristallisation aus Wasser bei gewöhnlicher Temperatur, die olivgrünen Salze durch Kristallisation bei tiefer Temperatur. Durch Entwässerung entstehen zunächst rote Salze, die noch 1 Mol. (Cs-Salz) oder $^1/_4$ Mol. Wasser (K-Salz) enthalten, durch vollkommene Entwässerung aber violette Salze; letztere liefern durch Absorption von Wasser aus feuchter Luft, also durch Hydratisierung im festen Zustande wieder die olivgrünen Salze, durch Kristallisation aus Wasser bei gewöhnlicher Temperatur natürlich wieder die gelben Salze. Es existieren also vier verschiedene Salz-Modifikationen, deren Übergänge man folgendermaßen kontinuierlich verlaufen lassen kann:

---

[1]) Berl. Ber. **39,** 1084.
[2]) Berl. Ber. **32,** 607.



Für die Existenz und die Eigenschaften dieser Modifikationen ist übrigens die Natur des Alkalimetalles nicht unwesentlich. Zwar sind bei den Caesium-, Rubidium- und Kaliumsalzen keine wesentlichen Unterschiede vorhanden, nur daß die vier Formen beim Caesiumsalz am schärfsten hervortreten, und daß bei dem Rubidiumsalz die rote Modifikation fehlt; auch lassen sich die Salze mit abnehmendem Atomgewicht des Alkalimetalles schwieriger entwässern, sodaß das rote Kaliumsalz nur mit $^1/_4$ Mol. Wasser existiert. Aber beim Natriumsalz liegen die Verhältnisse schon anders. Hier ist die rote Form die stabile; denn sie erscheint bei gewöhnlicher Temperatur in langen roten Nadeln mit 3 Molekülen Kristallwasser, die auch nach Entfernen des Wassers durch Erhitzen rot bleiben. Die gelbe Form ist hier die labile, sie entsteht nur — ebenfalls mit 3 Molekülen Kristallwasser — durch rasches Ausscheiden aus wässeriger Lösung bei 0^0, wird aber beim Erhitzen rot. Noch unbeständiger ist die grüne Form des Natriumsalzes; sie läßt sich nur beim Auskristallisieren unter 0^0 vorübergehend nachweisen. Alsdann wird ein Gemisch von gelben und grünen Kristallen erhalten; letztere aber werden so schnell gelb, daß sie nicht isoliert werden können. Ein violettes Natriumsalz konnte überhaupt nicht erhalten werden. Beim Lithiumsalz sind die verschiedenen farbigen Modifikationen überhaupt verschwunden, es existiert nur ein gelbes Salz mit oder ohne Kristallwasser. Das Ammonsalz existiert in zwei Formen,

nämlich gelb und grün. Das gelbe Salz entsteht beim Einleiten von Ammoniak in wasserfreie Lösungen des p-Nitrophenylnitromethans, das grüne Salz entweder durch Kristallisation aus Wasser bei tiefer Temperatur, oder beim Einleiten von Ammoniak in wasserhaltige Lösungen; die rote und violette Form des Ammonsalzes fehlt wohl nur deshalb, weil diese Modifikationen erst bei höherer Temperatur entstehen, hierbei aber Ammoniak weggeht. Unter den Erdalkalisalzen bildet das Bariumsalz eine gelbe und eine rote Modifikation; das grüne bezw. violette Salz ist hier nicht zu erhalten.

Die Lösungen aller vier Modifikationen sind wie die direkte alkalische Lösung des p-Nitrophenylnitromethans bei gewöhnlicher Temperatur gelb, sodaß also nur die gelben Jonen der gelben Reihe stabil sind. Bei höherer Temperatur tritt aber auch die rote Farbe in Lösung auf. Denn die gelben verdünnten Lösungen werden beim Erhitzen intensiv rot — eine Erscheinung, die übrigens auch, obwohl viel schwächer, bei den gelben Lösungen der Salze aus Nitromalonester und Nitrobarbitursäure auftritt.

Die Salze aus Ortho-Nitrophenylnitromethan sind weniger charakteristisch. Kein Salz konnte in verschiedenen farbigen Formen erhalten werden; nur einige Salze mit verschiedenen Metallen sind häufig von verschiedener Farbe; so sind die meisten Salze (z. B. das Lithium-, Silber- und Ammoniumsalz) gelb, aber das Kalium- und Natriumsalz rot, und nur das Mercurosalz ist grün.

Chemische Unterschiede waren trotz aller Bemühungen bei keiner von diesen Modifikationen aufzufinden. Die oben erwähnten gelben und roten Alkalisalze aus p-Nitrophenylnitromethan verhalten sich ganz gleich. Mit Silbernitrat wird z. B. unter allen Bedingungen, auch aus alkoholischer Lösung bei etwa —80°, zuerst ein roter Niederschlag des Silbersalzes gebildet, das nach kurzer Zeit dunkelviolett und in dicken Schichten fast schwarz wird. Das Thalliumsalz scheidet sich, dem Silbersalz ähnlich, auch stets rot aus, und wird nach einiger Zeit schokoladebraun.

Mit anderen Stoffen in indifferenter Lösung (z. B. Mercurichlorid, Eisenchlorid in Äther) und auch mit Ammoniak reagieren die verschiedenfarbigen Modifikationen der Alkalisalze überhaupt nicht. Auch die Bestimmung der Geschwindigkeit, mit der die verschiedenfarbigen wasserhaltigen Salze in wasserfreie übergehen, oder mit der die entwässerten Salze sich wieder hydratieren, ließ keinen merklichen Unterschied konstatieren.

Über die Natur dieser verschiedenfarbigen Modifikationen können daher zur Zeit nur Vermutungen geäußert werden. Die Annahme, daß es sich um physikalisch-isomere, polymere oder polymorphe Stoffe handelt, ist kaum wahrscheinlich; denn Strukturidentität sollte wohl nicht nur mit der absoluten Identität der chemischen, sondern auch der physikalischen Eigenschaften, also auch der Körperfarbe, verbunden sein. Die Möglichkeit, daß das Kristallwasser der entscheidende Faktor der Farbänderungen sei, ist nicht nur durch die Existenz zweier verschiedenfarbiger Salze mit gleicher Menge Kristallwasser direkt widerlegt, sondern auch dadurch, daß verschiedene Salze in zwei verschiedenfarbigen wasserfreien Modifikationen vorkommen können. Am wahrscheinlichsten dürfte auch hier die Annahme sein, daß die Existenz verschiedenfarbiger Alkalisalze aus ein und derselben farblosen Muttersubstanz eine chemische Ursache habe, also auf Verschiedenheit der Konstitution beruhe. Denn tatsächlich sind alle Alkalisalze farblos, wenn die Konstitution der ursprünglichen farblosen echten Säure unveränderlich ist. Die Körperfarbe bei der Salzbildung aus farblosen Wasserstoffverbindungen tritt erst dann auf, wenn bei diesen Wasserstoffverbindungen eine intramolekulare Umlagerung nachzuweisen ist (wie z. B. beim Dinitroäthan, Nitroform, den Nitrophenolen und, was vor allem wichtig, beim Nitrophenylnitromethan), oder wenn eine solche Umlagerung wenigstens möglich ist, was für alle hier behandelten Verbindungen gilt. Die in Frage kommenden salzbildenden Stoffe sind also Pseudosäuren oder können es wenigstens sein.

Bei den Entwicklungen über die Natur der farbigen Salze aus farblosen Wasserstoffverbindungen geht man am besten von den Dinitroparaffinen aus, da sich hier die einfachsten Verhältnisse zeigen.

Echtes Dinitroäthan

$$CH_3 \cdot CH\begin{matrix}\diagup NO_2 \\ \diagdown NO_2\end{matrix}$$

ist farblos; seine Salze sind in der Regel gelb, treten aber auch, wie schon Chancel[1]) beobachtet hat, bisweilen in einer roten Modifikation auf. Die bisher benutzte Formel dieser farbigen Salze aus Dinitrokörpern

$$CH_3 \cdot C\begin{matrix}\diagup NO_2 \\ \diagdown\!\!\diagdown NOOMe\end{matrix}$$

ist der der Aci-Mononitrosalze, z. B. des Aci-Nitroäthans $CH_3 \cdot CH : NOOMe$ nachgebildet. Doch ist diese Formel der Dinitroäthan-Salze unter Berücksichtigung der bei den aromatischen Nitrokörpern nachgewiesenen Tatsache, daß die bloße Anwesenheit und Vermehrung von Nitrogruppen einen an sich farblosen Nitrokörper nicht zu einem farbigen macht, daß also die Nitrogruppe kein Chromophor ist, entschieden umzuändern. Denn wenn die Salze des Aci-Mononitroäthans, $CH_3 \cdot CH : NOOMe$ farblos sind, können danach nicht die des Aci-Dinitroäthans durch die bloße passive Anwesenheit einer echten Nitrogruppe farbig werden. Vielmehr wird diese zweite Nitrogruppe genau wie bei der Bildung der farbigen Salze aus farblosen Nitrophenolen einen aktiven Anteil an der Salzbildung nehmen, dadurch eine konstitutive Veränderung und in deren Folge eine chromophore Atomgruppierung hervorbringen. Die zweite Nitrogruppe wird also durch den Einfluß des positiven Alkalimetalls den negativen Charakter des Säureradikals verstärken, was man zunächst folgendermaßen darstellen könnte:

---

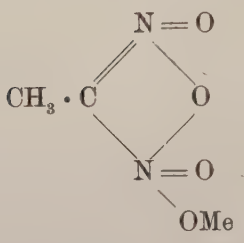
[1]) Comp. rend. **86**, 399 (1878).

$$CH_3 \cdot C\begin{matrix}NO_2\\NO_2\end{matrix}\Big) Me.$$

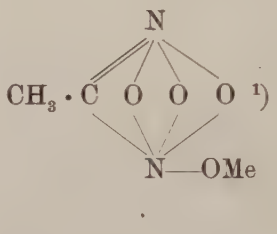
Will man diese Formel in eine wirkliche Strukturformel mit bestimmten Bedingungsverhältnissen der Atome und speziell des Metalles auflösen, so wären folgende Symbole für diese farbigen „Chromo-Salze“ möglich:

Chromo-Dinitroäthansalze:

(1)



(2)

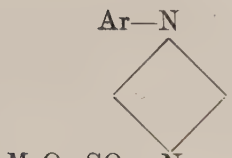


Beide Formeln lassen die Salze als eigenartige organische Derivate der Salpetersäure erscheinen, da sie vom fünfwertigen Stickstoff sich ableiten, der so weit als irgend möglich mit Sauerstoff verbunden ist und daher ein stark negatives Säureradikal erzeugt. Beide Formeln bringen eine gewisse Analogie mit zwei Salzreihen von Stickstoffverbindungen zum Ausdruck, die den hier besprochenen 2 Reihen farbiger (zumeist gelber und roter) Salze dadurch ähnlich sind, daß sie ebenfalls in zwei durch verschiedene Farbe unterschiedenen (ebenfalls meist gelben und roten) Reihen existieren — den Diazosulfonaten, $Ar \cdot N : N \cdot SO_3K$, deren bekannte Stereoformeln folgendermaßen dargestellt werden mögen:

---

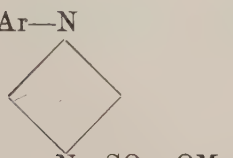
[1]) Diese Abänderung der Formel für die Salze aus Dinitroparaffinen würde natürlich eine analoge Abänderung der Formel für die Salze aus Nitrophenolen nach sich ziehen, worauf hier nicht näher eingegangen werden soll.

Syn-Reihe



orange-rot

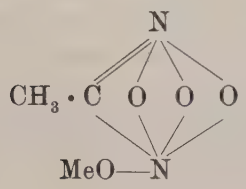
Anti-Reihe



gelb

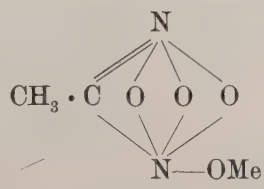
Die obigen Formeln der Chromo-Dinitroäthansalze gestatten nun eine ganz analoge Formulierung, die nur für die zweite, etwas mehr symmetrische und deshalb allein benutzte Strukturformel entwickelt werde. Nimmt man auch hier an, daß wie bei den Diazosulfonaten, die Syn-Salze intensiver farbig sind als die Anti-Salze, so hat man:

Syn-chromo-Dinitroäthansalze



rot

Anti-chromo-Dinitroäthansalze

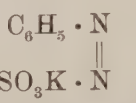


gelb

Die beiden Salzreihen erscheinen danach als Stereoisomere, wobei also für diese organischen Salpetersäure-Derivate eine ähnliche räumliche Konfiguration angenommen wird, wie für die obigen Diazosulfonate $Ar \cdot N : N \cdot SO_3Me$, die man ja auch als organische Derivate der salpetrigen Säure betrachten kann.

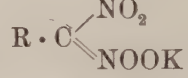
Diese Formeln sind natürlich nur als ein vorläufiger Versuch zur Veranschaulichung dieser Verhältnisse anzusehen; um so mehr, als direkte Beweise, wie sie für die Konfiguration der Syn- und Anti-Diazosulfonate erbracht werden konnten, hier noch ausstehen; denn diese beiden Reihen der Aci-Dinitroäthansalze gehen so leicht in einander über und werden schon beim Übergang in wässerige Lösung identisch, daß sie sich

chemisch bisher nicht unterscheiden ließen. Doch sei daran erinnert, daß gewisse Syn- und Anti-Diazokörper infolge der fast spontanen Isomerisation der ersteren zu letzteren auch kaum chemisch unterschieden werden können und daß z. B. das orangefarbene Syn-Sulfonat

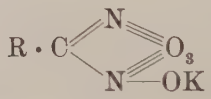


äußerst rasch zum gelben Anti-Salz isomerisiert wird.

Nach dieser Auffassung würden also die echten Aci-Dinitroäthansalze

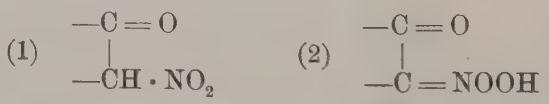


farblos sein, wie die freien Dinitrokörper und die Aci-Mononitrosalze $R \cdot CH : NOOK$, während die farbigen (gelben und roten) Salze einer konstitutiv veränderten Formel



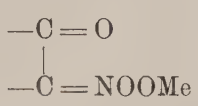
entsprechen.

Hierdurch erklären sich zunächst die ohnedies kaum verständlichen oben angeführten Erscheinungen bei der Salz- und Jonenbildung von komplizierteren Nitrokörpern. Zunächst von Nitromalonsäureester und Nitrobarbitursäure. Wenn diese in flüssigem bezw. festem Zustand und in indifferenten Medien gelöst farblos sind, so ist zwar nicht zu entscheiden, ob sie echte Nitrokörper (1) oder wahre Aci-Nitrokörper (2) sind:

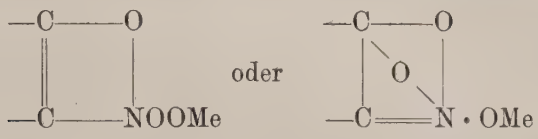


denn beide Typen sind nach obigen Entwicklungen farblos. Wenn aber Nitromalonester und Nitrobarbitursäure farblose

feste Salze, aber farbige Jonen bilden, so sind zweifellos die festen farblosen Salze wahre Aci-Nitrosalze mit der Gruppe



die gelben Jonen aber umgelagerte Formen, welche unter Mitwirkung eines Carbonylsauerstoffs[1]) entstehen, also eine der folgenden „chinoiden“ Gruppierungen enthalten:

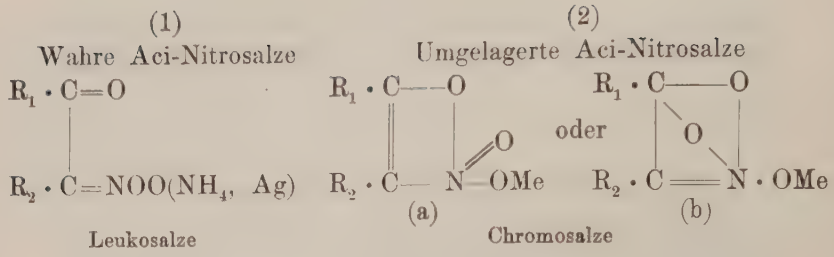


wodurch also die Verstärkung des sauren Charakters der Aci-Nitrogruppe durch den Carbonylsauerstoff dargestellt wird.

Und wenn ferner die farblose Dimethylnitrobarbitursäure und das farblose Phenylmethyl-nitropyrazolon fast nur gelbe Salze und gelbe Jonen erzeugen, so sind natürlich auch diese farbigen Formen isomerisierte Aci-Nitroderivate, während nur die wenigen farblosen Salze (Ammonium, Silber- bezw. Mercurosalz) wahre Aci-Nitrosalze sind. Die farbigen und farblosen Salze sind danach von verschiedener Struktur, die in vorläufig unbekannter Weise von der Natur des farblosen Metallatomes beeinflußt wird. Die umgelagerten farbigen und gewissermaßen chinoiden Aci-Nitrosalze, wie überhaupt alle farbigen Salze, die aus farblosen Säuren durch Umlagerung hervorgehen, seien als Chromosalze von den echten Salzen unterschieden, die man Leukosalze nennen könnte. Man hat also z. B. für die Salze aus Dimethylnitrobarbitursäure und Phenyl-methylnitropyrazolon die folgenden strukturisomeren Gruppierungen anzunehmen:

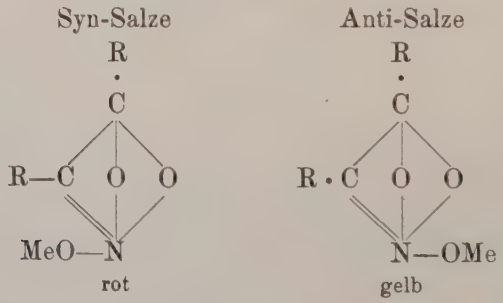
---

[1]) Richtiger vielleicht sogar beider Carbonylsauerstoffatome in dem Komplex $CO—CHNO_2—CO$; doch soll von derartigen Formelkonstruktionen wegen ihrer Kompliziertheit abgesehen werden.



Hierzu kommt noch die weitere Tatsache, daß die Chromosalze aus Phenylmethyl-nitropyrazolon in zwei verschiedenfarbigen Modifikationen (einer gelben und einer roten) auftreten. Diese Verschiedenheit ist hier auf dieselbe Weise zu erklären, wie bei den gelben und roten Salzen aus Dinitroäthan. Die Chromosalze sind danach auch hier Stereoisomere, die, wenn man von der obigen Strukturformel 2 auf S. 16 ausgeht, sich folgendermaßen darstellen lassen:

Chromo-Nitropyrazolonsalze



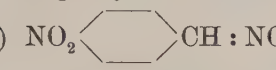
Hierbei ist zu betonen, daß die Anwesenheit oder Abwesenheit von Kristallwasser auch bei diesen Salzen keinen Einfluß auf deren Körperfarbe hat; denn das Natriumsalz aus Phenyl-methylnitropyrazolon ist z. B. sowohl wasserfrei als auch kristallwasserhaltig von gelber Farbe.

Wichtig ist dies für die Beurteilung der vier verschieden farbigen Salze aus p-Nitrophenylnitromethan. Hier existieren also folgende Formen:

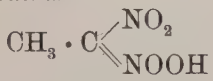
K-Salz + 2 H_2O: gelb und grün
K-Salz wasserfrei: rot und violett.

Es ist danach also auch hier nicht wahrscheinlich, daß durch die bloße Aufnahme von 2 Molekülen Wasser die Farbe sich so auffallend verändert; vielmehr ist gerade bei den Salzen aus Nitrophenylnitromethan eine neue konstitutive Verschiedenheit möglich und deshalb wohl auch als Ursache für die 4 Salzarten anzunehmen. Die Pseudosäure $NO_2 \cdot C_6H_4 \cdot CH_2NO_2$ kann als echter Nitrokörper zwei strukturisomere Aci-Nitrokörper liefern:

Nitrophenyl-Aci-Nitromethan Aci-Nitrophenyl-Nitromethan

(1)  (2)

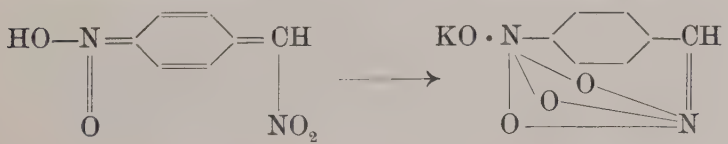
Beide Aci-Nitrokörper könnten also zunächst zwei strukturverschiedene Salzreihen bilden; allein wie aus dem farblosen Aci-Dinitroäthan



nach dem obigen Schema die farbigen Salze durch Umlagerung entstehen, so werden auch aus den zwei strukturisomeren Aci-Nitrophenylnitromethanen unter aktiver Mitwirkung der zweiten Nitrogruppe zunächst zwei neue Formen farbiger Salze durch Umlagerung entstehen:

Aci-Nitrokörper (1) Chromo-Salz (A)

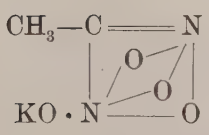
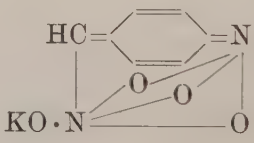
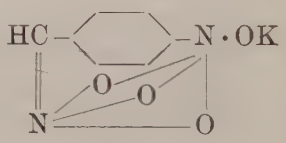
Aci-Nitrokörper (2) Chromo-Salz (B)



Für jedes dieser zwei strukturverschiedenen Chromo-Salze A und B werden aber dieselben Stereoisomeren möglich sein, die bei den Salzen aus Dinitroäthan angenommen worden sind, um die Existenz der gelben und roten Reihe zu erklären; dies ergibt also hier 4 Isomere und diesen entsprechen tatsächlich die 4 Modifikationen, nämlich die gelben, roten, grünen und violetten Salze aus p-Nitrophenylnitromethan. Zur Konstitutionsbestimmung kann man von folgenden Betrachtungen ausgehen:

Die Formel der Salzreihe A aus isomerisiertem Nitrophenyl-aci-nitromethan (1) ist der der Salze aus isomerisiertem Aci-Dinitroäthan, $NO_2C \cdot CH_3 : NOOH$ ähnlicher als die Formel der Salzreihe B aus isomerisiertem Aci-Nitrophenylnitromethan (2), was man durch folgende Nebeneinanderstellung ihrer nur in der Schreibweise modifizierten Formeln erkennt:

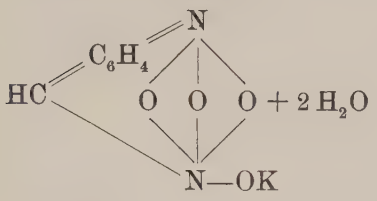
Chromo-Salze

aus Dinitroäthan	aus Nitrophenyl-aci-nitromethan	aus Aci-Nitrophenyl-nitromethan
(1)	(A)	(B)
		

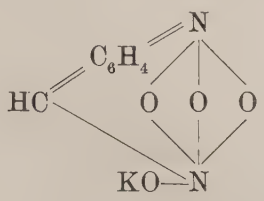
Da nun die Chromo-Salze aus Aci-Dinitroäthan gelbe Anti-Formen und rote Cis-Formen bilden, so werden auch die Salze A in gelben Anti-Salzen und roten Cis-Salzen bestehen; folglich werden die gelben und roten Salze aus Aci-Nitrophenylnitromethan die stereoisomeren Formen von A darstellen, also den untenstehenden Formeln 1 und 2 entsprechen; die neu hinzukommenden, beim Dinitroäthan notwendigerweise fehlenden grünen und violetten Salze werden also die Stereoisomeren der strukturell abweichenden Form B sein, also die Formeln 3 und 4 besitzen:

A. Chromosalze aus Nitrophenyl-aci-nitromethan.

1. Anti-Salze, gelb

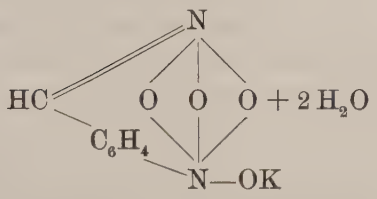


2. Syn-Salze, rot

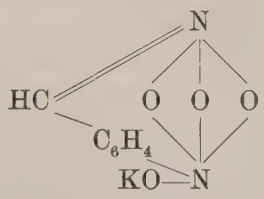


B. Chromosalze aus Aci-nitrophenyl-nitromethan.

3. Anti-Salze, olivgrün.



4. Syn-Salze, violett.



Hiermit stimmt auch, daß die gelben und roten Salze enger miteinander zusammenhängen: die gelben Anti-Salze der A-Reihe (1) vom Typus der Salze aus Dinitroäthan sind die in wässeriger Lösung begünstigten, da die Lösung bei gewöhnlicher Temperatur gelb ist, also die gelben Jonen von derselben Konstitution und Konfiguration enthält und nur das gelbe Salz ausscheidet.

Die roten Synsalze (2) sind bei gewöhnlicher Temperatur weniger, also bei höherer Temperatur mehr begünstigt. So wird die gelbe Salzlösung beim Erhitzen rot; so geht das feste Kalium- und Caesiumsalz durch gelindes Erwärmen in das rote über. Erst durch stärkeres Erhitzen isomerisiert sich das rote Salz der A-Reihe zu dem violetten Salz (3) der B-Reihe. Diese direkten Beziehungen zwischen dem roten A-Syn-Salz und dem violetten B-Salz lassen das letztere als Syn-Salz erscheinen, da es ebenfalls bei höherer Temperatur stabiler, bei gewöhnlicher Temperatur also labiler ist als das grüne B-Salz.

Wenn endlich das violette Syn-Salz von B durch Aufnahme (wahrscheinlich wohl unter Mitwirkung) von 2 Molekülen

Wasser in das bei gewöhnlicher Temperatur stabilere Anti-Salz (3) von B übergeht, so entspricht dies der Tatsache, daß die Anti-Salze die bei gewöhnlicher Temperatur stabileren Formen sind.

In wässeriger Lösung wird natürlich das stabilste Salz, das Anti-Salz (1) der A-Reihe regeneriert.

Schließlich sei darauf aufmerksam gemacht, daß die B-Chromosalze tiefer farbig sind als die gleich konfigurierten A-Chromosalze. Das Anti-Salz der A-Reihe (1) ist gelb, das Anti-Salz der B-Reihe (3) grün; das Syn-Salz der A-Reihe (2) ist rot, das Syn-Salz der B-Reihe (4) violett. Das stabilste Salz, das Anti-A-Salz, ist also zugleich das von der hellsten Farbe (gelb), das labilste Salz, das Syn-B-Salz, das von der dunkelsten Farbe (violett).

Experimenteller Teil.

Nitroessigäther $CH_2NO_2 \cdot COOC_2H_5$

wurde nach Bouveault und Wahl[1]) ohne wesentliche Veränderung ihrer Vorschrift hergestellt. Die Salze sind im allgemeinen in der Literatur bereits als farblos bezeichnet, obgleich einigen, vor allem dem Kaliumsalz, eine gelbe Farbe zugeschrieben ist. Tatsächlich wird aber auch das Kaliumsalz sofort farblos erhalten, wenn man es aus dem leicht farblos zu erhaltenden Ammoniumsalz darstellt. Sämtliche Salze sowie auch ihre wässerigen Lösungen sind farblos; sie reagieren sehr schwach alkalisch.

Das Ammoniumsalz, welches durch Einleiten von Ammoniak in die toluolische Lösung des Nitroessigesters gewonnen wird, kristallisiert leicht aus Methylalkohol in dünnen langen Nadeln, die bei 127° unter Zersetzung schmelzen.

Das Kaliumsalz besitzt, wenn es direkt aus dem gewöhnlichen Nitroessigester mittels Kaliumäthylat dargestellt wird, eine schwachgelbe Farbe. Wird es dagegen aus dem farblosen Ammoniumsalz durch Behandlung mit Kaliumacetat in Methylalkohollösung gewonnen, so kristallisiert es in farblosen Nadeln, die bei 257° unter Zersetzung schmelzen.

Analyse.

Für $C_4H_6O_4NK$ Berechnet K = 22,92%
Gefunden K = 22,99%.

---

[1]) Bull. Soc. chim. **31**, 847.

Das Bariumsalz fällt als farbloses, sehr schwerlösliches Pulver durch Behandlung von Nitroessigester mit überschüssigem Barytwasser nieder.

Elektrische Leitfähigkeit des Nitroessigesters.

Der Ester wurde zum Zwecke der Leitfähigkeitsbestimmungen im ganz reinen Zustand dadurch erhalten, daß man das Ammonsalz mit der berechneten Menge verdünnter Schwefelsäure behandelte, und den in Freiheit gesetzten Ester mittels Äther ausschüttelte. Nach dem Trocknen und der Entfernung des Äthers wurden folgende Resultate bei 25° erhalten:

	V.	M.	$K = 100k$		
I	29,1	2,52	$1{,}52 \cdot 10^{-4}$		
	58,2	3,49	1,47	„	
	116,5	4,82	1,45	„	
	233,9	6,63	1,37	„	Mittelwert
	465,9	8,98	1,24	„	$K = 1{,}42 \cdot 10^{-4}$
II	42,2	2,95	1,44	„	
	84,4	4,14	1,43	„	
	168,8	5,78	1,40	„	

Nitroessigester ist also etwa 10 mal so schwach wie Essigsäure ($K = 1{,}8 \cdot 10^{-3}$). Wenn man die Leitfähigkeit eines Gemisches äquivalenter Mengen von Nitroessigesternatrium und Salzsäure bestimmt, so bekommt man sofort den stationär bleibenden Endwert, der dem System (NaCl + Nitroessigäther) genügend genau entspricht.

α-Nitropropionsäureester.

$CH_3 \cdot CHNO_2 \cdot COOC_2H_5$.

α-Nitropropionester wurde zuerst von Ulpiani[1]) aus Nitromalonester durch Methylierung zu Nitroisobernsteinester

[1]) Atti R. Accad. dei Lincei Roma **12**, 1, 439.

und nachherige Abspaltung einer Carboxylgruppe durch langes Stehen mit Natriumalkoholat hergestellt. Weit bequemer ist die später (auf Seite 66 und 67) beschriebene Methode; auch wird der Nitroisobernsteinester viel bequemer und ganz glatt durch Kochen mit wässerigem Natriumcarbonat in Nitropropionsäureester verwandelt. Durch Ansäuren und Ausschütteln mit Äther erhält man diesen Ester sofort rein.

Alle Salze aus α-Nitropropionester sind farblos, geben farblose wässerige Lösungen und reagieren sehr schwach alkalisch.

Das Ammonsalz, das durch Einleiten von Ammoniak in die toluolische Lösung des Esters entsteht, kann leicht aus Alkohol in Nadeln erhalten werden, die bei 119° unter Zersetzung schmelzen. Es ist in Wasser, Alkohol und Aceton leicht löslich und verliert Ammoniak allmählich bei Zimmertemperatur, rasch bei höherer Temperatur unter Rückbildung des angenehm riechenden α-Nitropropionesters.

Analyse.

0,1163 g gaben 17,8 ccm N_2 (21° und 752 mm).

Für $C_5H_8O_4N \cdot NH_4$ berechnet $N = 17{,}07\,\%$

gefunden $N = 17{,}32\,\%$.

Das Natriumsalz, durch Natriumäthylat aus dem Nitropropionester gewonnen, kristallisiert auch in farblosen dünnen Nadeln und schmilzt bei 205° unter Zersetzung.

Analyse.

0,1655 g gaben 12,25 ccm N_2 (21° und 744 mm).

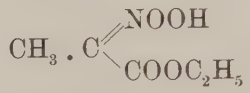
Berechnet $N = 8{,}28\,\%$

Gefunden $N = 8{,}22\,\%$.

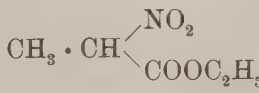
Elektrische Leitfähigkeit des α-Nitropropionesters.

Wird ein Gemisch von Salzsäure und Nitropropionesternatrium in äquivalenten Mengen sofort nach dem Zusammenbringen gemessen, so erhält man anfangs eine sehr hohe,

aber sehr rasch fast bis auf den Kochsalzwert zurückgehende Leitfähigkeit. Die sehr hohen Anfangswerte und deren Rückgang bedeuten also die (fast vollkommene) Isomerisation des Aci-Nitropropionsäureesters



zu echtem Nitropropionsäureester



Wenn die Leitfähigkeit des Gemisches konstant geworden ist, so ist der Wert immer noch etwas größer als derjenige von Natriumchlorid. Daraus folgt, daß die Umwandlung nicht vollkommen ist, sondern daß ein Gleichgewichtszustand zwischen der nichtleitenden Pseudosäure und der echten Säure eingetreten ist.

Die Versuche wurden bei 0^0 durchgeführt um die Umwandlung so zu verzögern, daß sie bequem beobachtet werden konnte. Durch besondere Versuche wurde bestätigt, daß der Leitfähigkeitsrückgang nicht etwa durch die Reaktionswärme beim Vermischen der Säure mit dem Salz hervorgerufen wird; auch blieb bei den benutzten Verdünnungen das Gemisch völlig klar; das System wurde also nicht durch Ausscheidung von Nitropropionsäureester gestört.

Zu den Versuchen 1 und 2 wurden $\frac{n}{64}$ Salzsäure und $\frac{n}{64}$ Natriumsalz aus Nitropropionester auf 0^0 abgekühlt, dann im Leitfähigkeitsgefäß möglichst rasch zusammengemischt und die Leitfähigkeit sofort beobachtet. Die Korrektion für das geringe Steigen der Temperatur beim Mischen wurde durch Gegenversuche mit Salzsäure und Nitromalonester-Kaliumsalz unter gleichen Bedingungen ermittelt und abgezogen.

Im System

$$\left(\frac{n}{64}\ HCl + \frac{n}{64}\ CH_3 \cdot C : NOONa \cdot COOC_2H_5\right) \longrightarrow$$

$$\frac{n}{128}\ (NaCl + CH_3 \cdot C : NOOH \cdot COOC_2H_5)$$

bedeutet A die mol. Leitfähigkeit des Gemisches, B die Leitfähigkeit des Nitropropionsäureesters nach Abzug des Kochsalzwertes und der Temperaturkorrektion.

1. Versuchsreihe. $v = 128$.

Minuten	A	B	Minuten	A	B
0	—	—	5	71,7	4,6
$^1/_2$	123,9	56,15	7	69,9	2,9
$^3/_4$	99,4	31,65	9	69,4	2,3
1	93,5	26,0	12	68,5	1,5
$1^1/_2$	86,3	19,0	17	68,1	1,1
2	81,6	14,3	22	67,9	0,9
3	76,8	9,6	27	67,8	0,8
4	72,7	6,6	konstant		

2. Versuchsreihe. $v = 128$.

Minuten	A	B	Minuten	A	B
0	—	—	$3^1/_2$	76,8	8,2
$^1/_2$	130,8	61,4	4	75,6	7,0
1	112,0	43,1	$6^1/_2$	71,7	3,2
$1^1/_4$	98,1	29,2	8	70,8	2,3
$1^1/_2$	93,9	25,1	10	70,2	1,7
2	86,3	17,6	12	69,8	1,3
$2^1/_2$	81,9	13,2	16	69,5	1,0
3	79,0	10,3	22	69,5	1,0
			konstant		

In noch verdünnteren Lösungen geht die Umwandlung noch langsamer vor sich, wie die Versuche 3 und 4 in Systemen von $\frac{n}{256}\ HCl + \frac{n}{256}$ Na-Salz ergaben.

3. Versuchsreihe. $v = 512$.

Minuten	Leitfähigkeit	Minuten	Leitfähigkeit
0	—	15	79,4
$^1/_2$	157,0	20	78,2
1	136,0	25	77,6
2	111,0	30	77,4
3	99,2	35	77,4
9	84,6		konstant

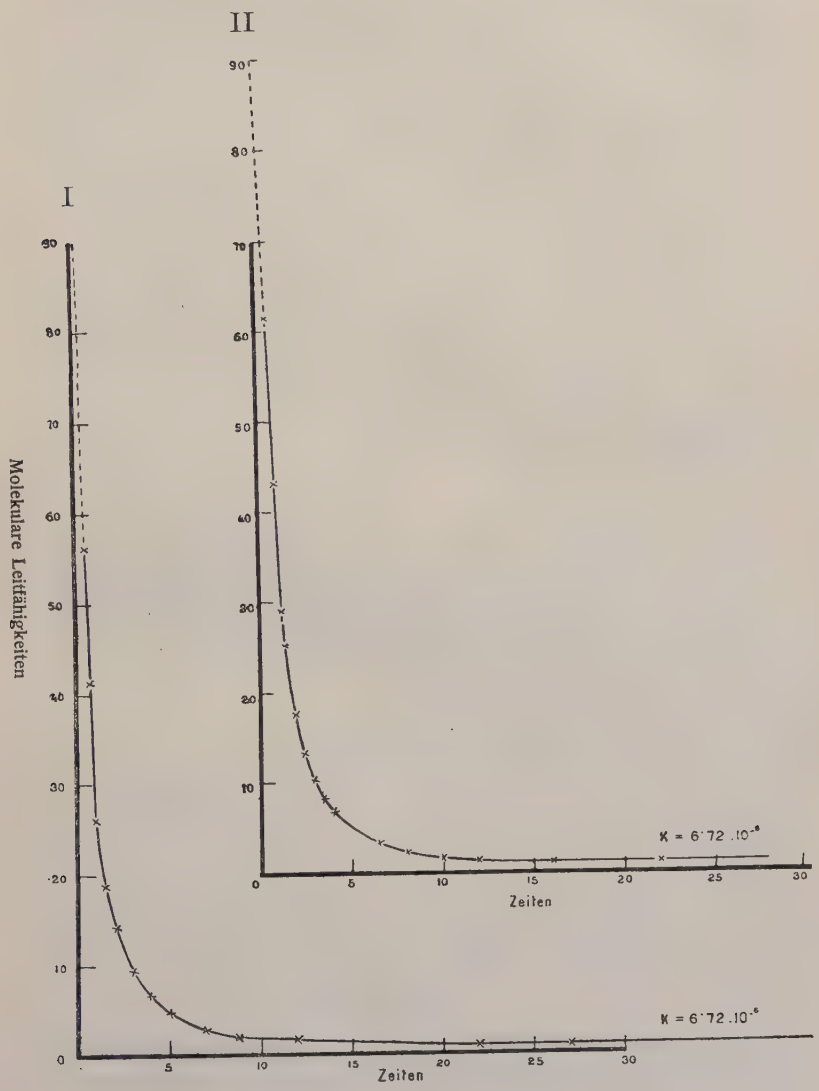
4. Versuchsreihe.

$\frac{n}{512}$ HCl + $\frac{n}{512}$ Salzlösung. $v = 1024$.

Minuten	Leitfähigkeit	Minuten	Leitfähigkeit
0	—	10	94,5
$^1/_2$	208,0	20	87,2
1	168,0	25	85,1
2	142,0	30	84,7
3	125,0	35	84,6
5	109,0		konstant

Die folgende graphische Darstellung (auf S. 31) veranschaulicht in der Kurve die (fast totale) Umwandlung der echten Säure (des Aci-Esters) in die Pseudosäure (den echten Nitroester); außerdem in der punktierten Linie die durch Extrapolation nur sehr annähernd genau zu ermittelnde Affinitätskonstante des Aci-Nitropropionsäureesters. Danach ist $K = 5{,}85 \times 10^{-2}$ bei 0^0, welcher Wert natürlich als ein Minimum anzusehen ist. Nach der Isomerisation ist $K = 2{,}93 \times 10^{-5}$ bei 25^0 und $6{,}72 \times 10^{-6}$ bei 0^0. Nitropropionsäureester ist also in wässeriger Lösung ungefähr so stark wie Kohlensäure ($K = 3{,}0 \times 10^{-5}$) bei 25^0. Letzteres Resultat wurde schärfer gewonnen durch die

Aci-Nitropropionsäureester ⟶ Nitropropionsäureester.



Direkte Bestimmung der Affinitätskonstante.

Der Ester wurde dadurch gereinigt, daß man das leicht kristallisierbare Natriumsalz herstellte, dieses mit der berechneten Menge verdünnter Schwefelsäure versetzte und den Ester mit Äther ausschüttelte. Nach dem Trocknen und Abdampfen des Äthers wurde das zurückgebliebene Öl zur Leitfähigkeitsbestimmung benutzt. Die wässerige Lösung gab dann bei 25° unter Benutzung von Wasser mit der spezifischen Leitfähigkeit $2{,}33 \times 10^{-6}$, die abgezogen wurde, folgende Resultate:

V	M	K = 100 k
39,67	1,62	$4{,}6 \times 10^{-5}$
79,34	2,14	$4{,}0 \times 10^{-5}$
158,78	2,72	$3{,}3 \times 10^{-5}$
	Mittelwert	$K = 4{,}0 \times 10^{-5}$

Nitromalonamid $CHNO_2 \cdot (CONH_2)_2$

wurde aus Nitrosomalonamid (aus Malonsäureester durch konzentrierte Ammoniaklösung erhalten) durch Oxydation mit Kaliumpermanganat gewonnen. Die Salze und ihre wässerigen Lösungen sind, was schon bekannt ist, sämtlich farblos.

Elektrische Leitfähigkeit.

Die durch Umkristallisation aus Wasser gereinigte Verbindung gab bei 25°:

V	M	K = 100 k
128	90,92	$5{,}89 \times 10^{-2}$
256	121,0	$5{,}82 \times 10^{-2}$
512	157,3	$5{,}71 \times 10^{-2}$
	Mittelwert	$5{,}81 \times 10^{-2}$

Nitromalonamid ist also eine verhältnismäßig starke Säure, nämlich ungefähr 30mal so stark wie Essigsäure.

Salze aus Nitromalonsäureester

$CHNO_2 \cdot (COOC_2H_5)_2$.

Nitromalonester ist schon vielfach untersucht worden.[1]) Doch handelte es sich hier nur darum, die wahre Farbe der Salze festzustellen. Kalium-, Natrium-, bezw. Ammonsalz sind in den erwähnten Untersuchungen stets als gelb beschrieben worden, das Ammoniumsalz als gelblich-weiß, das Natriumsalz als hellgelb, das Kaliumsalz sogar als tiefgelb.

Tatsächlich entstanden aus dem nach Franchimont und Klobbie dargestellten Ester zuerst Salze von den angegebenen Farben, die aber schließlich ganz farblos zu gewinnen waren. Die wässerigen Lösungen dagegen sind gelb und werden bei steigender Temperatur tiefer.

Das Ammoniumsalz wird beim Einleiten von Ammoniak in eine alkoholische Lösung des Nitromalonesters als gelber Niederschlag gefällt, aber durch wiederholtes Umkristallisieren aus Alkohol jedesmal matter, und endlich in völlig farblosen glänzenden Blättchen gewonnen, die bei 150° schmelzen.

Das Kaliumsalz wird aus konzentriert alkoholischer Lösung von Nitromalonester durch die berechnete Menge Kaliumäthylat als tiefgelbe Masse gefällt, die aus Alkohol in außerordentlich schönen tiefgelben Prismen auskristallisiert und bei 154° ohne Zersetzung schmilzt. Doch war es durch oft wiederholtes Umkristallisieren auch unter Zusatz von Tierkohle nicht heller, geschweige denn farblos zu erhalten, sondern nur, wie endlich gefunden wurde, unter Vermittelung des farblosen Ammonsalzes. Wird nämlich letzteres in heißem Methylalkohol gelöst und ein Überschuß von Kaliumacetat in demselben Lösungsmittel hinzugefügt, so bilden sich schöne, ganz farblose Kristalle des reinen Salzes, die dieselbe Kristallform und denselben Schmelzpunkt besitzen wie das gelbe Kaliumsalz.

---

[1]) Franchimont und Klobbie, Rec. trav. chim. **8**, 283; Wahl, Compt. rend. **131**, 1050; Ratz, Wien. Mthft. **25**, 55; Ulpiani, Atti R. Accad dei Lincei, Roma **12**, 1, 439.

Analyse.

0,5002 g Substanz gaben 0,1779 g K_2SO_4.

Für $C_7H_{10}O_6NK$: Berechnet K = 16,05 %
Gefunden 15,94 %.

Wird bei obigem Versuche statt eines Überschusses nur die äquivalente Menge von Kaliumacetat benutzt, so enthalten die Kristalle, obgleich sie die charakteristische Form des Kaliumsalzes besitzen, merkliche Mengen des Ammonsalzes. Die Anwesenheit desselben muß auf die Bildung von Mischkristallen zurückzuführen sein. Es ist also ein ziemlich großer Überschuß von Kaliumacetat anzuwenden, um das auskristallisierende Salz ammoniakfrei zu erhalten.

Die übrigen Salze sind zersetzlicher und auch wegen ihrer Leichtlöslichkeit schwer rein zu gewinnen.

Das Silbersalz kristallisiert, wenn man eine sehr konzentrierte Lösung des Ammonsalzes mit überschüssigem Silbernitrat behandelt, erst nach einigen Stunden in dünnen, sternartig gruppierten, farblosen Nadeln aus. Es ist in Wasser und Alkohol sehr leicht löslich und bildet beim Ansäuern den Nitromalonester zurück. Es schwärzt sich ziemlich rasch und wurde deshalb nicht analysiert.

Das Bleisalz ist auch farblos; es konnte nur gewonnen werden, indem man ein Gemisch von Bleioxyd und Nitromalonester längere Zeit schüttelte und die so erhaltene gelbe Lösung langsam bei gewöhnlicher Temperatur eindunsten ließ. Es kristallisierte alsdann ähnlich dem Silbersalz.

Analyse.

0,1888 g gaben 0,0944 g $PbSO_4$.

Für $C_{14}H_{20}O_{12}N_2Pb$: Berechnet Pb = 33,82 %
Gefunden 34,16 %.

Elektrische Leitfähigkeit des Nitromalonesters.

Die Lösungen für die Bestimmung der Affinitätskonstante des Nitromalonesters wurden dadurch hergestellt, daß

der reinste, durch Destillation zu erhaltende Ester wiederholt mit Leitfähigkeitswasser gewaschen und die Leitfähigkeit der so erhaltenen Lösungen so lange gemessen wurde, bis ein konstanter Wert gewonnen wurde. Dieses Verfahren war notwendig, um die kleinen Mengen von Salpetersäure bezw. Salpetrigsäure zu entfernen, die im destillierten Ester vorhanden sind. Der Gehalt der wässerigen Lösungen wurde durch Titration ermittelt:

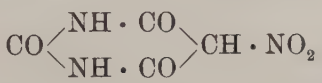
Temp. 25°	V	M	$K = 100\ k$
	81,55	81,18	$7{,}3 \times 10^{-2}$
	163,1	108,4	$7{,}2 \times 10^{-2}$.

Eine zweite, aus der Leitfähigkeit eines Gemisches von $\frac{n}{64}$-Salzsäure und $\frac{n}{64}$-Nitromalonesterkalium gewonnene Bestimmung, ergab nach Abzug des Kochsalzwertes:

V	M	$K = 100\ k$
128	98,6	$7{,}3 \times 10^{-2}$
	Mittelwert	$7{,}3 \times 10^{-2}$.

Nitromalonester ist also 40mal so stark wie Essigsäure, auffallenderweise aber nur wenig stärker als Nitromalonamid.

Salze aus Nitrobarbitursäure

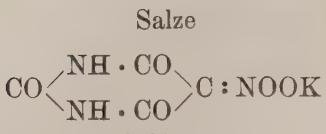


Nitrobarbitursäure wird am besten nach Holleman aus Violursäure durch vorsichtige Oxydation mit konzentrierter Salpetersäure gewonnen.

Nitrobarbitursäure ist völlig farblos und bildet auch farblose Monometallsalze, aber wässerige Lösungen, also Jonen von intensiv gelber Farbe. Nitrobarbitursäure verhält sich also ganz analog dem Nitromalonester.

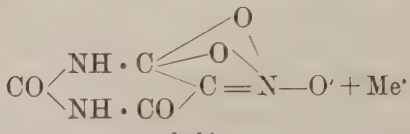
Die Salze aus Nitrobarbitursäure sind schon ausführlich von ihrem Entdecker A. v. Baeyer[1]) untersucht worden, nach welchem alle Monosalze mit Ausnahme des Bleisalzes farblos sind. Aber auch das als gelb beschriebene Bleisalz ist im reinen Zustande farblos. Diese Salze, die ohne Zweifel trotz ihrer Farblosigkeit echte Aci-Salze sind, werden also erst durch dissoziierende Lösungsmittel in die gelbe Form isomerisiert und ionisiert.

Aci-Nitrobarbitursaure Salze



farblos.

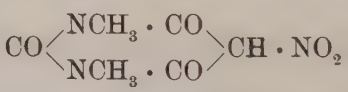
Chromo-Nitrobarbitursäure-Jonen



farbig.

Ob die freie Nitrobarbitursäure ein echter Nitrokörper oder ein Aci-Nitrokörper ist bleibt danach unbestimmt; keinesfalls kann man in ihrer Farblosigkeit einen Hinweis darauf erblicken, daß sie ein echter Nitrokörper sei. Da aber die Di- und Tri-Metallsalze der Nitrobarbitursäure gelb sind, sind diese zweifellos von der Chromo-Form abzuleiten.

Salze aus Dimethylnitrobarbitursäure



Zur Darstellung dieser Verbindung wurde zunächst Coffein nach Fischer[2]) durch Oxydation mit Kaliumchlorat und Salzsäure in Dimethylalloxan verwandelt und dieses durch Zinnchlorür zu Amalinsäure reduziert. Um zur nächsten Stufe, nämlich zur Dimethylviolursäure zu gelangen, empfiehlt Andreasch[3]) Oxydation mit rauchender Salpeter-

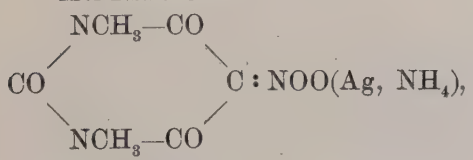
[1]) Annalen **127**, 214.
[2]) Ann. Chem. **215**, 257.
[3]) Wien. Monatshefte **16**, 17.

säure. Doch bleibt hierbei fast stets entweder etwas Amalinsäure unoxydiert oder die Oxydation geht über die gewünschte Stufe hinaus; auf jeden Fall ist die Ausbeute an Dimethylviolursäure nicht gut oder mindestens sehr wechselnd. Viel zweckmäßiger ist es, die Amalinsäure mit verdünnter Salpetersäure auf dem Wasserbad bis zur Lösung zu erwärmen, was allerdings längere Zeit beansprucht. Alsdann wird die überschüssige Salpetersäure vorsichtig mit fester Soda neutralisiert, bis die Flüssigkeit sich rötlich färbt, hierauf Hydroxylamin-Chlorhydrat hinzugesetzt und die Flüssigkeit auf dem Wasserbad erwärmt. Auf diese Weise scheidet sich Dimethylviolursäure fast in der berechneten Menge aus.

Diese Säure wurde weiter zu Dimethylnitrobarbitursäure nach Andreasch[1]) oxydiert, und aus der wässerigen Lösung durch konzentrierte Salzsäure so oft ausgefällt, bis sie konstant bei 147—148° unter Zersetzung schmolz.

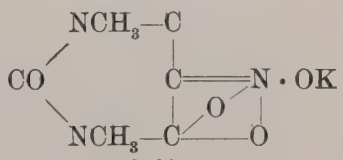
Dimethylnitrobarbitursäure ist völlig farblos, löst sich aber in Wasser und überhaupt in allen ionisierenden Lösungsmitteln mit gelber Farbe. Ihre Salze sollen nach Andreasch[1]) von ausgesprochener und sehr verschiedener Farbe sein; nämlich das Ammonsalz schwachviolett, die Alkalisalze meist grüngelb, die Erdalkalisalze rosenrot usw. Werden aber die Salze völlig rein und namentlich frei von Dimethylviolursäure erhalten, so zeigt sich, daß das Ammoniumsalz und das Silbersalz farblos, die anderen Salze aber rein gelb sind. Diese zwei Reihen von farblosen und farbigen Salzen entsprechen dem wahren Aci-Nitrokörper und dem Chromo-Nitrokörper:

Aci-Nitro-Salze



farblos.

Chromo-Nitrosalze



farbig.

[1]) Wien. Monatshefte **16**, 17.

Das Ammoniumsalz ist von allen Salzen am leichtesten rein zu erhalten. Es kristallisiert aus konzentrierter wässeriger Lösung der Säure durch Zusatz von konzentriertem Ammoniak in langen seideglänzenden Nadeln, die zuerst immer leicht blauviolett erscheinen, aber durch wiederholtes Umkristallisieren blasser werden und beim Umkristallisieren aus schwachsaurer Lösung das ganz farblose neutrale Salz liefern. Offenbar ist die violette Farbe auf eine spurenweise Verunreinigung von Dimethylviolursäure zurückzuführen.

Das Silbersalz ist als grauviolett beschrieben worden. Wenn es aber durch doppelte Umsetzung mit Silbernitrat aus dem farblosen Ammoniumsalz erhalten wird, scheidet es sich farblos aus und läßt sich auch aus lauem Wasser in farblosen Tafeln umkristallisieren. In heißer wässeriger Lösung zersetzt es sich unter Ausscheidung von metallischem Silber und nimmt alsdann wieder eine mehr oder minder violette Färbung an.

Das Kaliumsalz sieht zuerst grünlichgelb aus, kristallisiert aber aus schwach saurer Lösung rein gelb. Bedenkt man, daß eine Spur Dimethylviolursäure beim farblosen Ammoniumsalz eine violette Färbung hervorbringt, so ist es leicht zu verstehen, daß das gelbe Kaliumsalz dadurch grünlich gefärbt wird. Die intensiv gelbe Farbe ist aber dem Kaliumsalz eigen. Denn während das anfangs auch tief gelbe Kaliumsalz des Nitromalonsäureesters doch aus dem farblosen Ammoniumsalz durch doppelte Umsetzung farblos zu erhalten ist, erscheint das analog dargestellte Kaliumsalz der Dimethylnitrobarbitursäure wieder rein gelb.

Das Rubidiumsalz und das Caesiumsalz sind auch rein gelb. Sie entstehen durch die Behandlung von überschüssiger Dimethylnitrobarbitursäure mit Rubidiumhydrat bezw. Caesiumhydrat in Form gelber dünner Nadeln.

Analyse des Rubidiumsalzes.

0,4243 g Rubidiumsalz gaben 0,1973 g Rb_2SO_4.

Für $C_6H_6O_5N_3Rb$ berechnet Rb = 29,82 %
gefunden 29,54 %.

Analyse des Caesiumsalzes.

0,2745 g gaben 0,1478 g Cs_2SO_4.

Für $C_6H_6O_5N_3Cs$ berechnet Cs = 39,76 %
gefunden 39,56 %.

Das Bariumsalz, durch Behandlung von überschüssiger Dimethylnitrobarbitursäure mit konzentriertem Barytwasser hergestellt, bildete nach dem Umkristallisieren aus Wasser gelblichweiße Blättchen.

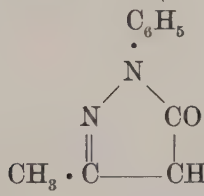
Analyse.

0,6662 g Substanz gaben 0,2681 g $BaSO_4$.

Für $C_{12}H_{12}O_{10}N_6Ba\,2H_2O$ berechnet Ba = 23,91 %
gefunden 23,66 %.

Das Trimethylphenylammoniumsalz, aus Säure und der Lösung der quaternären Base erhalten, kristallisiert auch in gelben Prismen, am besten aus Alkohol.

Salze aus Phenylmethyl-Nitropyrazolon

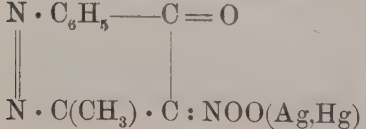


Dieser Nitrokörper ist zuerst von Knorr[1]) durch Oxydation des Nitrosophenylmethylpyrazolons mit Salpetersäure gewonnen worden; doch ist das von ihm eingeschlagene Verfahren zur Darstellung größerer Mengen nicht geeignet und wird viel zweckmäßiger durch das folgende ersetzt:

[1]) Ann. Chem. **238**, 185.

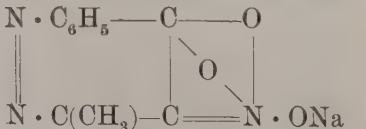
Isonitrosophenylmethylpyrazolon wird sehr fein gepulvert in Portionen von etwa 10 g mit konzentrierter Salpetersäure langsam versetzt und mit einem Glasstabe zusammengeknetet, wobei sich Stickstoffoxyd entwickelt und die rote Farbe des Isonitrosokörpers in eine grünliche verwandelt. Die Reaktion ist nach Zusatz von etwa 5 ccm Salpetersäure ohne äußere Erwärmung des Gemisches vollendet. Die Produkte von mehreren Oxydationen werden vereinigt, das Nitropyrazolon durch überschüssiges Natron gelöst und die darin unlöslichen dunklen Nebenprodukte durch Filtrieren entfernt. Beim Ansäuern fällt der Nitrokörper schon fast farblos aus; um ihn ganz rein zu bekommen, wird er durch Ammoniak in das gut kristallisierende Ammonsalz verwandelt, daraus durch Ansäuern gefällt und so nach dem Abfiltrieren und Waschen mit kaltem Wasser völlig rein und farblos erhalten. Nitropyrazolon schmilzt bei 127° unter Zersetzung, ist sehr wenig löslich in kaltem, etwas mehr in heißem Wasser, leicht in Alkohol, Toluol nnd Benzol, aber nur schwer in Äther. Die Lösungen in nicht ionisierenden Flüssigkeiten sind farblos. Die Salze aus Phenylmethylnitropyrazolon erinnern insofern an die Salze aus Dimethylnitrobarbitursäure, als eine farblose und eine farbige Reihe existiert. Die meisten Salze sind tief gelb; aber das Silber- und das Mercurosalz sind farblos. Ferner besitzt das Natriumsalz die Eigentümlichkeit, sowohl in einer gelben als auch in einer roten Form zu existieren. Also liefert Phenylmethylnitropyrazolon farblose Salze und zwei Reihen von farbigen Salzen. Die farblosen Salze sind wahre Aci-Nitrosalze und die farbigen Salze Chromo-Nitrosalze, die als stereoisomere Syn- und Anti-Salze existenzfähig sind.

Aci-Nitropyrazolonsalze



farblos

Chromo-Nitropyrazolonsalze



farbig (gelb = Anti, rot = Syn)

Die meisten Salze sind aus Wasser leicht kristallisierbar und enthalten fast ohne Ausnahme 1 Mol. Kristallwasser, das sehr schwer zu entfernen ist. Sie sind gegen Lackmus völlig neutral.

Das gelbe Natriumsalz wird am bequemsten erhalten, wenn man den Nitrokörper in einer Mischung von Äther und Benzol auflöst und mit der berechneten Menge konzentrierter Natronlauge durchschüttelt, wodurch das Salz sofort ausfällt. Es enthält alsdann ein Molekül Kristallwasser, besitzt eine tief gelbe Farbe und ist so leicht löslich in Wasser und Alkohol, daß es kaum aus diesen Lösungsmitteln umzukristallisieren ist. Am besten kristallisiert es aus einem Gemisch von Benzol und 90 %igem Alkohol, aber auch so wieder mit 1 Mol. Kristallwasser.

Das gelbe Salz läßt sich durch vorsichtiges Erwärmen bis auf 120° entwässern; es bleibt alsdann rein gelb und erscheint nur (wohl wegen Entfernung des Wasser) etwas dunkler.

0,6680 g Salz verloren bei 120° 0,0467 g H_2O.

Für $C_{10}H_8N_3O_3Na + H_2O$ berechnet $H_2O = 6{,}95\ \%$
gefunden 6,99 %.

Das so erhaltene wasserfreie Salz ergab aus 0,1722 g bei 19° 0,754 mm 20,4 ccm N_2.

Für $C_{10}H_8N_3O_3Na$ berechnet $N = 17{,}43\ \%$
gefunden 17,64 %.

Dasselbe gelbe Salz entsteht auch durch Fällung des Nitropyrazolons in Benzollösung durch wasserfreie Lösung von Natriumäthylat und muß dann natürlich wasserfrei sein.

Das rote Natriumsalz entsteht aus dem wasserfreien gelben Salz durch stärkeres Erhitzen an der Luft; denn das gelbe Salz wird bei etwa 200° rot und bei 250° tief rot, um erst bei etwa 257° unter Zersetzung zu schmelzen.

Viel glatter und schon bei tieferer Temperatur wird das gelbe Salz in das rote bei Anwesenheit von Toluol ver-

wandelt. Man braucht nur das wasserhaltige oder auch das bei 120° entwässerte gelbe Salz mit Toluol zu kochen, um es in die rote Form überzuführen. Geht man vom wasserhaltigen Salz aus, so ist es hierbei wasserfrei geworden; denn 0,2481 g Salz + 1 Mol. H_2O hatten nach Kochen mit Toluol und Verdampfen im Vakuum verloren 0,0167 g H_2O = 6,99 % (berechnet 6,95 %).

Geht man vom wasserfreien Salz aus, so wird es unter gleichen Bedingungen ohne Gewichtsverlust rot.

Das rote Salz ist also wasserfrei und enthält auch kein Kristall-Toluol; es ist an trockener Luft ganz beständig, wird aber an feuchter Luft oder in Berührung mit wasserhaltigen Medien wieder in das gelbe hydratische Salz verwandelt. Da aber das gelbe Salz auch wasserfrei existiert, so wird dadurch bewiesen, daß das Kristallwasser nicht der unmittelbar entscheidende Faktor der Farbe ist, sondern daß es nur die Wirkung hat, die Entstehung gewisser Modifikationen (hier der gelben Form) zu bevorzugen und die Umlagerung (hier der roten Form) in die stabile Modifikation zu erleichtern.

Das Kaliumsalz wird aus der Lösung des Nitrokörpers in Alkohol durch Zusatz von konzentrierter Kalilauge bis zur alkalischen Reaktion gefällt und kristallisiert leicht aus Wasser oder wässerigem Alkohol in schönen seidenglänzenden Nadeln mit einem Mol. Kristallwasser. Es hat eine tief gelbe Farbe, wird aber nicht, wie das Natriumsalz, durch Kochen mit Toluol in eine rote Form verwandelt. Auf 135° erhitzt, verliert es allmählich sein Kristallwasser, ohne sich zu zersetzen oder die Farbe zu ändern; dagegen wird es bei 150° bis 200° rot und schmilzt bei 255° unter Bildung einer roten Flüssigkeit. Die Farbänderung ist aber hier mit einer geringen Zersetzung verbunden, wie quantitative Versuche zeigten; deshalb ist es hier nicht so sicher, wie beim Natriumsalz, daß die rote Farbe auch einer zweiten Modifikation des Kaliumsalzes entspricht, dennoch aber wenigstens höchstwahrscheinlich.

Analysen.

0,3661 g Salz verloren bei 135° 0,0231 g H_2O
0,5536 g „ „ „ 140° 0,0360 g „

Für $C_{10}H_8O_3N_3K + H_2O$ berechnet $H_2O = 6{,}54\,\%$
gefunden 6,31 % und 6,55 %.

0,1620 g Salz gaben 22,2 ccm N_2 (bei 20° und 743 mm)
Für $C_{10}H_8O_3N_3K + H_2O$ berechnet $N = 15{,}28\,\%$
gefunden 15,42 %.

Das Lithiumsalz, durch Neutralisation des Nitrokörpers mit Lithiumhydrat und Verdunsten der neutralen Lösung dargestellt, ist ebenfalls tief gelb und kristallisiert mit einem Molekül Kristallwasser, das nicht unzersetzt entwässert und auch nicht in einer roten Modifikation erhalten werden konnte.

Analyse.

0,1577 g Substanz gaben 24,4 ccm N_2 (bei 20° und 743 mm)
Für $C_{10}H_8O_3N_3Li + H_2O$ berechnet $N = 17{,}28\,\%$
gefunden 17,55 %.

Das Ammoniumsalz wird aus der Lösung des Nitrokörpers in warmem, wässerigem Ammoniak beim Abkühlen in dünnen Nadeln mit 1 Mol. Kristallwasser erhalten. Es besitzt auch eine gelbe Farbe, die aber nicht so tief als die des Kalium-, Natrium- und Lithiumsalzes ist. Es ist sehr leicht in Wasser und mit intensiv gelber Farbe löslich. Das wasserfreie Salz, das durch Einleiten von Ammoniak in die toluolische Lösung des Nitrokörpers entsteht, ist gleichfalls gelb.

Analyse.

1. 0,7054 g Substanz entsprach. 32,86 ccm H_2SO_4
2. 0,2119 g „ „ 10,1 ccm „
3. 0,2028 g „ „ 9,5 ccm „

(1 ccm = 0,0014177 g NH_3).

Für $C_{10}H_{12}O_3N_4 + H_2O$ berechnet $NH_3 = 6{,}70\,\%$
gefunden 1. $NH_3 = 6{,}60\,\%$
2. $NH_3 = 6{,}75\,\%$
3. $NH_3 = 6{,}64\,\%$.

Das Trimethylaminsalz ist ebenfalls gelb und nicht farblos; aus der alkoholischen Lösung des Nitrokörpers durch Einleiten von Trimethylamin erhalten, kristallisiert es beim Verdunsten in sternartig vereinigten Nadeln, die zufolge der Analyse 1 Mol. Kristallwasser enthalten.

Analyse.

0,2498 g entsprachen 10,25 ccm H_2SO_4 (1 ccm = 0,00492 g $N(CH_3)_3$).

Für $C_{13}H_{18}O_3N_4 + H_2O$ berechnet $N(CH_3)_3 = 19{,}94\,\%$
gefunden $20{,}19\,\%$.

Silbersalz. Setzt man wässeriges Silbernitrat zu der tiefgelben Lösung eines Alkalisalzes aus Phenylmethylnitropyrazolon, so fällt, unter Entfärbung der gelben Lösung, das farblose Silbersalz aus. Es ist in Wasser nicht löslich und im Gegensatz zu den anderen Salzen wasserfrei, wie die Analyse zeigt:

0,2126 g gaben 0,0706 g Silber.

Für $C_{10}H_8O_3N_3Ag$: berechnet $Ag = 33{,}13\,\%$
gefunden $33{,}21\,\%$.

Das Mercurosalz ist auch farblos. Es wurde durch doppelte Umsetzung aus einem Alkalisalz erhalten.

Das in ähnlicher Weise erhaltene Bleisalz ist gelb.

Salze aus Para-Nitrophenylnitromethan

$$C_6H_4\begin{cases}CH_2NO_2 & (1)\\ NO_2 & (4)\end{cases}$$

wurden nach Holleman's[1]), von Hantzsch und Veit[2]) verbesserter Methode dargestellt. Letztere haben schon

[1]) Rec. trav. Chim. **15**, 365.
[2]) Berl. Ber. **32**, 607.

bei einer flüchtigen Untersuchung einiger Salze aus p-Nitrophenylnitromethan folgendes bemerkt: „Beim raschen Abkühlen einer heißgesättigten Lösung des Natriumsalzes auf -10^0 scheidet sich dabei stets ein Teil des Salzes mit tiefgrüner Farbe aus.“ Diese Beobachtung diente als Anregung zu einer eingehenden Untersuchung des Phänomens und damit der Salze dieses Nitrokörpers.

Das Lithiumsalz wurde durch Schütteln einer ätherischen Lösung von p-Nitrophenylnitromethan mit einer konzentrierten wässerigen Lösung von Lithiumhydrat hergestellt. Aus der wässerigen Schicht kristallisiert das Salz beim freiwilligen Verdunsten in orangegelben Blättchen. Es ist äußerst löslich in Wasser und Alkohol, enthält 3 Mol. Kristallwasser und zeigt nicht die bei den anderen Alkalisalzen beobachteten Farbänderungen. Es scheidet sich z. B. aus wässeriger Lösung bei 12^0 nicht als grünes Salz aus und bleibt auch, wenn man das Kristallwasser entfernt hat, gelb. Dieses Verhalten des Lithiumsalzes ist deshalb merkwürdig, weil alle übrigen Alkalisalze aus p-Nitrophenylnitromethan sich in verschiedenfarbigen Modifikationen erhalten lassen.

Analyse.

0,2629 g verloren bei 100^0 0,0583 g H_2O.

Für $C_7H_5O_4N_2Li + 3H_2O$: berechnet $H_2O = 22{,}31\,\%$
gefunden $22{,}22\,\%$.

0,1231 g gaben 16,1 ccm feuchten N_2 (20^0 C und 744 mm).

Für $C_7H_5O_4N_2Li$: berechnet $N = 14{,}88\,\%$
gefunden $14{,}76\,\%$.

Natriumsalze.

Durch Fällung einer benzolischen Lösung des Nitrokörpers mit Natriumalkoholat (wobei letzteres nicht in Überschuß vorhanden sein darf, da alsdann leicht Zersetzung eintritt) erhält man einen dunkelroten Niederschlag, der sich in dessen schon beim Absaugen durch Anziehung von Wasser gelb zu färben beginnt.

Das Natriumsalz ist wegen seiner Leichtlöslichkeit und Zersetzlichkeit aus wässeriger Lösung nicht leicht kristallisierbar; doch erhält man es aus der konzentrierten Lösung durch längeres Stehen bei gewöhnlicher Temperatur in schönen roten prismatischen Nadeln, während ein gleichzeitig entstandenes pulveriges Zersetzungsprodukt mittels Alkohol sehr leicht von den großen schweren Natriumsalzkristallen abgespült werden kann. Scheidet sich das Salz rascher aus, so werden die Kristalle kleiner und sind dann kaum in reinem Zustande zu gewinnen. Das rote Salz enthält 3 Mol. Kristallwasser.

Analyse des roten lufttrockenen Salzes.

0,2751 g verloren bei 130° 0,0577 g H_2O.

Für $C_7H_5O_4N_2Na + 3H_2O$: berechnet $H_2O = 20{,}94\,\%$
gefunden $20{,}98\,\%$.

Wenn man die verdünnte wässerige Lösung des Salzes auf —14° abkühlt, so scheidet sich das Salz (mit Eis) als ein einheitlicher tiefgrüner Niederschlag aus; aus konzentrierter Lösung wird es dagegen zum Teil grün, zum Teil gelb niedergeschlagen, wobei die grüne Modifikation in kleinen glänzenden Flecken erscheint, die sich im Kontrast mit der gelben Form sehr hübsch ausnehmen. Leider war es nicht möglich, die grüne Modifikation zu isolieren, da sie im ersteren Fall nicht von dem ausgeschiedenen Eis befreit werden kann, und im anderen Fall, bei dem ein Gemisch von gelber und grüner Form erhalten wurde, beim Filtrieren in der Kälte oder selbst beim Stehen im Kältegemisch sehr rasch in die gelbe Modifikation übergeht. Letztere ist aber auf diese Weise leicht zu gewinnen. Aus der Analyse ergibt sich, daß das gelbe Salz genau wie das rote mit 3 Mol. Wasser kristallisiert; also ist das Kristallwasser auch hier bei der Beurteilung der Natur dieser verschiedenfarbigen Isomeren außer Betracht zu lassen.

Analyse des gelben lufttrockenen Salzes.

0,2954 g verloren 0,0635 g H_2O.

Für $C_7H_5O_4N_2Na + 3H_2O$: berechnet $H_2O = 20{,}94\,\%$
gefunden $21{,}40\,\%$.

Selbst bei anhaltendem Erhitzen auf 100° verlieren beide Modifikationen nur $2^3/_4$ Mol. Wasser, wobei aber das gelbe Salz in das rote Salz übergeht.

0,2954 g verloren bei 100° 0,0589 g H_2O.

Für $C_7H_5O_4N_2Na + 3H_2O$: ber. für $2^3/_4$ Mol. $H_2O = 19{,}99\,\%$
gefunden $19{,}95\,\%$.

Das letzte $^1/_4$ Mol. Wasser wird bei 100° sehr hartnäckig festgehalten und erst bei 120—130° ausgetrieben. Eine analoge Erscheinung tritt beim Kaliumsalz (s. 48) noch viel deutlicher hervor, weil dort der Verlust des $^1/_4$ Mol. Kristallwassers von einer neuen Farbänderung begleitet wird.

Analyse des wasserfreien Salzes.

0,1585 g gaben 18,75 ccm N_2 (16,5° und 740 mm).

Für $C_7H_5O_4N_2Na$: berechnet $N = 13{,}73\,\%$
gefunden $13{,}48\,\%$.

Kaliumsalze.

Wird ein Überschuß des in Benzol aufgelösten Nitrokörpers mit Kaliumalkoholat behandelt, so entsteht auch hier ein tiefroter Niederschlag, der beim Filtrieren von der Oberfläche aus schnell glänzend gelb wird, aber beim Aufbrechen des vor Luftfeuchtigkeit geschützten roten Kernes von einer olivgrünen Schicht umhüllt ist, was im Kontrast zu der zentralen roten und oberflächlichen gelben Schicht ein sehr schönes Farbenspiel darbietet. Bisweilen ist die Oberfläche grün und die mittlere Schicht gelb, was von der Temperatur und der Geschwindigkeit, mit der das rote wasserfreie Salz Wasser aus der feuchten Luft absorbiert, abhängt. Beim Liegen im Exsikkator wird die buntfarbige Masse bald rot, was zu der Vermutung führte, daß die grünen und gelben Formen

Kristallwasser enthalten und bei der Entwässerung eine Umlagerung erleiden. Die genaue Untersuchung ergab folgendes:

Das nach obiger Angabe erhaltene Kaliumsalz kann, im Gegensatze zu dem Natrium- bezw. Lithiumsalz, aus Wasser leicht umkristallisiert und so in schönen goldgelben Blättchen mit 2 Mol. Wasser erhalten werden; rasch erhitzt schmilzt es unter Zersetzung bei 160°. Wie beim Natriumsalz wird nur ein Teil des Kristallwassers ($1^1/_2$ Mol.) bei 100° ausgetrieben, während das zurückbleibende $^1/_2$ Mol. erst bei 130° entfernt wird. Bei dieser Entwässerung werden auffallende Farbänderungen beobachtet. Das gelbe Salz wird nämlich beim Verlust von 1 Mol. Wasser rot und behält diese Farbe, bis $1^3/_4$ Mol. bei 100° entfernt worden sind; treibt man nun das letzte $^1/_4$ Mol. Kristallwasser bei 130° aus, so wird das rote Salz violett. Eine höhere Temperatur als 130° darf zur Entwässerung nicht angewandt werden, weil sich das Salz sonst zersetzt und die violette Farbe dann überhaupt nicht erscheint.

Holleman[1]) hat bereits das 2 Mol. Kristallwasser enthaltende Kaliumsalz beschrieben, es aber als rot bezeichnet; die Farbänderungen sind von ihm anscheinend nicht beobachtet worden.

Nach dem obigen Verfahren gewonnen, ist nur das violette Salz wasserfrei, da das rote Salz noch $^1/_4$ Mol. Wasser enthält. Das Kristallwasser aber ist nicht wesentlich, denn das Salz fällt rot und nicht violett aus, wenn man trockene Lösungen von p-Nitrophenylnitromethan in Benzol und Kaliumäthylat in absolutem Alkohol zusammen bringt, was die Bildung eines Hydrates ausschließt.

Analysen.

0,3966 g gelbes Salz verloren bei 100° 0,0489 g H_2O und wurde rot.

$C_7H_5O_4N_2K \cdot 2H_2O$ berechnet für $1^1/_2$ Mol. H_2O: 12,30%
gefunden 12,24%.

[1]) Rec. trav. Chim. **15**, 365.

0,8471 g gelbes Salz verloren bei 130° 0,1197 g Wasser und wurden violett.

$C_7H_5O_4N_2K \cdot 2H_2O$ berechnet für $2H_2O$: 14,06%
gefunden 14,11%.

0,1546 g gelbes Salz gaben 15,05 ccm N_2 (19° und 743 mm).

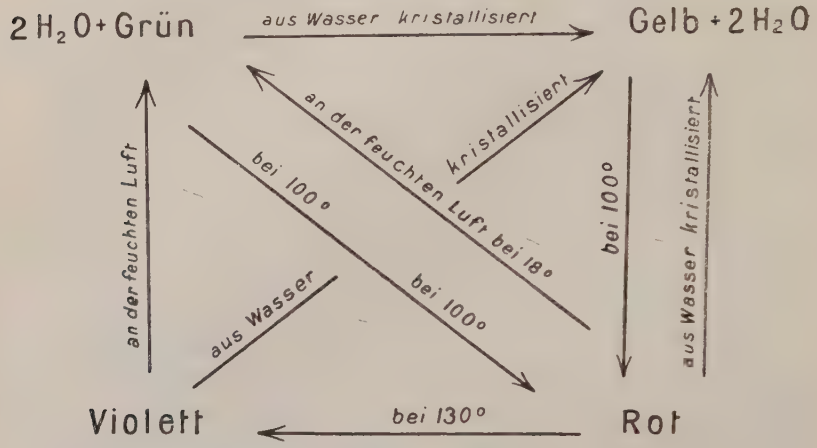
Für $C_7H_5O_4N_2K$: berechnet N = 10,94%
gefunden 11,03%.

Es erübrigte noch, das grüne Salz zu isolieren und zu untersuchen. Da sich das Natriumsalz bei tiefer Temperatur vollkommen grün ausscheidet, war dieselbe Erscheinung beim Kaliumsalz zu erwarten. Doch trat dies hier nicht ein. Dafür ist das grüne Kaliumsalz auf eine andere Weise leicht rein zu erhalten, nämlich aus dem eben beschriebenen violetten Salz; man braucht dieses nur an der Luft bei gewöhnlicher Temperatur stehen zu lassen; alsdann absorbiert es begierig Wasser und nimmt dabei eine homogen olivgrüne Farbe an, ohne die Zwischenstufe des roten, $^1/_4$ Mol. H_2O enthaltenden Salzes zu berühren. Da hierbei genau 2 Mol. Wasser absorbiert werden, so sind das grüne und das gelbe Salz isomere Modifikationen; das Wasser spielt also auch hier keine wesentliche konstitutive Rolle.

Man kann auch von der gelben Modifikation direkt zur grünen gelangen ohne die violette Form zu berühren; denn wenn man das gelbe Salz im Exsikkator stehen läßt, bis es 1 Molekül Kristallwasser verloren hat und rot geworden ist, so absorbiert es das abgegebene Wasser beim Stehen an der feuchten Luft wieder, wird aber dabei in das olivgrüne Salz verwandelt.

Ist das gelbe Salz einmal in andersfarbige Modifikationen übergegangen, so kann es also auf keine andere Weise als durch nochmaliges Umkristallisieren aus Wasser regeneriert werden. Durch diese Behandlung werden aber sämtliche Modifikationen in die gelbe umgewandelt.

Das folgende Schema liefert einen Überblick der Umwandlungen der verschiedenen Modifikationen des Kaliumsalzes.



Analysen des olivgrünen Salzes.

I. 0,3988 g grünes Salz verloren 0,0551 g H_2O bei 130° und wurden zuerst rot, dann violett.

II. 0,4302 g violettes Salz absorbierten aus feuchter Luft 0,0689 g H_2O und wurden olivgrün.

Für $C_7H_5O_4N_2K + 2\,H_2O$ berechnet $H_2O = 14{,}06\,\%$
gefunden $H_2O = 13{,}82\,\%$ und $13{,}82\,\%$.

III. 0,1554 g olivgrünes Salz gaben 15,05 ccm N_2 (bei 19° und 743 mm).

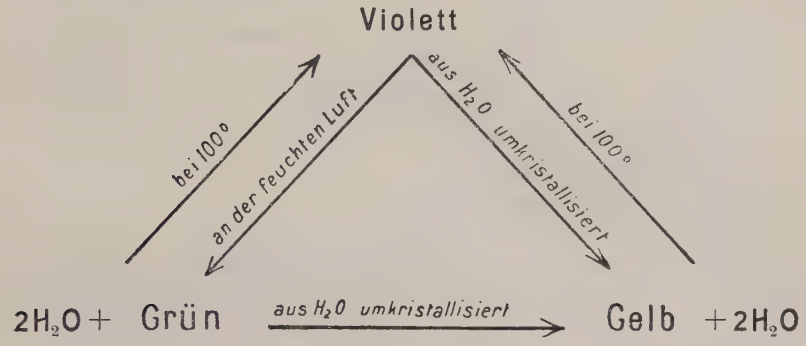
Für $C_7H_5O_4N_2K + 2\,H_2O$ berechnet $N = 10{,}94\,\%$
gefunden $N = 10{,}97\,\%$.

Rubidiumsalze.

Schüttelt man das in einem Gemisch von Alkohol und Benzol gelöste p-Nitrophenylnitromethan mit etwas weniger als 1 Mol. einer konzentrierten wässerigen Lösung von Rubidiumhydrat, so scheidet sich das Salz sofort in schönen goldgelben Blättchen mit 2 Molekülen Kristallwasser aus. Das Kristallwasser wird hier viel leichter als aus dem Kaliumsalz

ausgetrieben, da es schon bei 100° rasch und völlig entwässert wird; auch hier wird das Salz bei der Entwässerung violett, durchläuft aber nicht die Zwischenbildung der roten Modifikation; diese konnte trotz vieler Versuche nicht isoliert werden, obgleich sie beim Erhitzen aus Anlaß der Analyse auch hier vorübergehend und stabil wieder beim Caesiumsalz auftritt. Das wasserfreie violette Salz absorbiert gleich dem Kaliumsalz 2 Mol. Wasser und wird dabei zu olivgrünem Salz.

Das folgende Schema veranschaulicht das Verhalten der drei isolierten Modifikationen des Rubidiumsalzes:



Analysen.

a) Gelbe Modifikation: 0,3477 g verloren bei 100° 0,0416 g H_2O und wurden violett.

b) Violette Modifikation: 0,3061 g violettes Salz absorbierten an der Luft 0,0416 g H_2O und wurden grün.

c) Grüne Modifikation: 0,2000 g gaben 17 ccm feuchten N_2 (bei 17,5° C und 740 mm).

Für $C_7H_5O_4N_2Rb + 2H_2O$:

berechnet $H_2O = 11{,}91\%$; $N = 9{,}27\%$

gefunden a) $11{,}98\%$ c) $9{,}65\%$

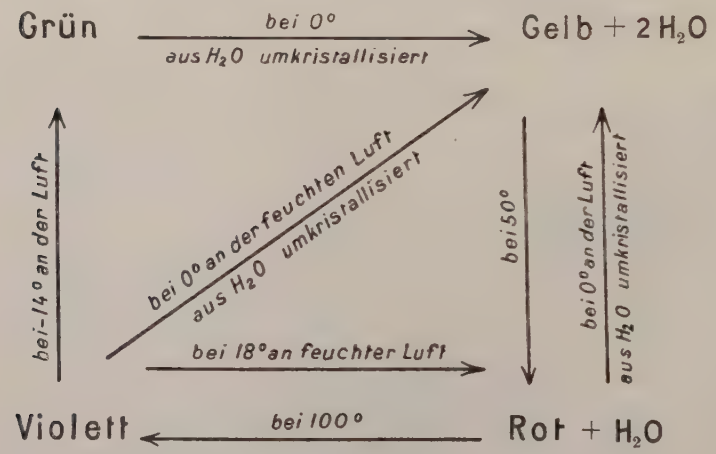
b) $11{,}98\%$.

Caesiumsalze.

Das gelbe Salz, genau wie das Rubidiumsalz dargestellt, bildet goldgelbe Blättchen mit 2 Molekülen Wasser.

Bei 50° verliert es ein Molekül Wasser und wird rot; bei 100° das zweite Molekül und wird violett. Diese große Ähnlichkeit mit dem Kaliumsalz hört aber jetzt auf, da das violette Salz beim Stehen an feuchter Luft bei Zimmertemperatur nicht grün, sondern rot wird und dabei nicht 2 Mol., sondern nur 1 Mol. Wasser aufnimmt; doch vermag die rote Modifikation aus der Luft unter 0° noch ein zweites Molekül Wasser zu absorbieren und wird gelb. Setzt man andererseits die violette Form unter —10° der feuchten Luft aus, so tritt die grüne Modifikation auf, ohne Zwischenbildung der roten. Die grüne Form kann nicht als solche analysiert werden, da sie bei 0° sofort in die gelbe übergeht. Ein Gemisch der gelben und grünen Modifikation entsteht durch rasches Abkühlen der wässerigen Lösung auf etwa —14° C.

Die Umwandlungen der Caesiumsalze sind also durch folgendes Schema darzustellen:



Analysen.

a) 0,2969 g gelbes Salz verloren bei 50° 0,0165 g H_2O und wurden rot.

$C_7H_5O_4N_2Cs + 2\,H_2O$: für $1\,H_2O$ berechnet 5,14%
gefunden 5,55%.

b) 0,2969 g gelbes Salz verloren bei 100° 0,0312 g H_2O und wurden violett.

$C_7H_5O_4N_2Cs + 2\,H_2O$: für $2\,H_2O$ berechnet 20,29%
gefunden 20,51%.

Das Ammonsalz tritt ebenfalls in verschiedenfarbigen Modifikationen auf. Wird Ammoniak in eine ganz trockene benzolische Lösung des Nitrokörpers eingeleitet, so fällt ein rein gelbes Ammonsalz nieder; dagegen scheidet es sich aus nicht besonders getrockneter benzolischer, toluolischer bezw. ätherischer Lösung mehr oder minder dunkel aus und besteht dann aus einem Gemisch der gelben und grünen Modifikation, worin letztere überwiegt. Absoluter Alkohol hat denselben Einfluß wie Wasser; wenn nämlich trockenes Ammoniakgas in eine ganz wasserfreie, aber mit etwas absolutem Alkohol versetzte toluolische Lösung des Nitrokörpers eingeleitet wird, so scheidet sich das Salz rein grün aus, ohne die geringste Spur der gelben Modifikation zu enthalten. Dies ist überhaupt die beste Darstellungsmethode der grünen Form. Wird eine der Modifikationen aus Wasser umkristallisiert, so bilden sich schöne dunkelbraune, glänzende Nadeln vom Smp. 136°, die zerrieben ein gelbes Pulver geben und nur eine besonders kompakte Form des gelben Salzes darstellen. Kühlt man die Lösung auf etwa —14° ab, so friert, wie beim Natrium- und Caesiumsalz unter gleichen Bedingungen, die grüne Modifikation aus.

Das Ammonsalz ist nicht besonders beständig, denn seine wässerige Lösung wird bald trübe und scheidet nach kurzer Zeit freies p-Nitrophenylnitromethan aus. Es war aus diesem Grunde nicht angängig, das Salz zu analysieren.

Das Trimethylaminsalz verhält sich dem Ammoniumsalz sehr ähnlich, da die grüne und die gelbe Modifikation in analoger Weise entstehen; der einzige Unterschied war darin zu finden, daß das Salz aus Wasser sich rot abscheidet. Auch dieses Salz wird leicht unter Rückbildung von p-Nitrophenylnitromethan zersetzt.

Das Pyridinsalz entsteht als ein gelber Niederschlag beim Zusatz von Pyridin zur toluolischen Lösung des p-Nitrophenylnitromethans, kristallisiert aber aus Toluol in roten Nadeln.

Das Piperidinsalz kristallisiert aus Toluol in orangefarbenen Nadeln und ist im Gegensatze zum Pyridinsalz ziemlich beständig.

Silbersalze. Wird die gelbe Lösung eines Alkalisalzes des p-Nitrophenylnitromethans mit wässerigem Silbernitrat versetzt, so scheidet sich ein gelatinöser Niederschlag aus, der beim Stehen an der Luft oder im Exsikkator bei Lichtabschluß rasch eine tief violette, fast schwarze Farbe annimmt. Ob diese Farbänderung durch eine Zersetzung unter Ausscheiden von Silber oder durch eine physikalische oder chemische Veränderung verursacht wird, ist nicht ganz klar; doch ist eine Zersetzung deshalb unwahrscheinlich, weil sich auch das dunkelfarbige Salz in verdünnter Schwefelsäure unter Zurückbildung des freien p-Nitrophenylnitromethans auflöst, ohne etwas metallisches Silber zu liefern. Bedenkt man ferner, daß das Silbersalz des isomeren Ortho-Nitrophenylnitromethans weder beim Stehen noch beim Erwärmen verändert wird, so ist es sehr wahrscheinlich, daß das Silbersalz aus p-Nitrophenylnitromethan ebenfalls beim Stehen nicht zersetzt wird. Leider waren zahlreiche und vielfach abgeänderte Versuche zur Darstellung neuer, bestimmt verschiedener Modifikationen des Silbersalzes erfolglos; sie seien deshalb übergangen.

Das Silbersalz ist in Wasser und Alkohol so gut wie unlöslich.

Analyse.

0,1852 g luftgetrocknetes Salz gaben 0,0688 g Ag.

Für $C_7H_5O_4N_2Ag$ berechnet Ag = 37,36 %
gefunden 37,21 %.

Das Thalliumsalz entsteht bei der Behandlung einer wässerigen Lösung von Thalliumcarbonat mit alkoholischem

p-Nitrophenylnitromethan zuerst als ein roter Niederschlag, der rasch schokoladebraun wird, ein Verhalten, welches an das des Silbersalzes erinnert. Das Salz kann leicht aus Wasser umkristallisiert werden und wird auch hierbei in undeutlichen Ausscheidungen von brauner Farbe erhalten, die wie die ursprüngliche Fällung durch verdünnte Mineralsäuren reinen Nitrokörper zurückbilden.

Das Bariumsalz wird aus der alkoholischen Lösung des Nitrokörpers durch die berechnete Menge konzentrierten Barytwassers als ein gelber Niederschlag gefällt, der aus heißem Wasser in glänzend braunen Nadeln (wie das Ammon- bezw. Thalliumsalz) mit 2 Mol. Kristallwasser kristallisiert. Auch diese braunen Salze sind keine neuen Isomeren, da sie in fein verteiltem Zustand gelb erscheinen. Eine rote Form des Bariumsalzes entsteht beim Erwärmen auf 120°, wobei $^1/_4$ Mol. Kristallwasser (wie beim Kaliumsalz) zurückgehalten wird, das nicht ohne Zersetzung des Salzes ausgetrieben werden konnte. Eine grüne und eine violette Form des Bariumsalzes ließ sich nicht gewinnen.

Analyse.

0,6546 g Substanz gaben 0,2884 g $BaSO_4$.

Für $C_{14}H_{10}O_8N_4Ba + 2H_2O$ berechnet Ba = 25,61 %
gefunden 25,87 %.

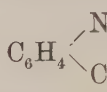
0,6709 g Substanz verloren 0,0378 g H_2O und wurde rot.

$C_{14}H_{10}O_8N_4Ba + 2H_2O$; berechnet für $1^3/_4H_2O$ = 5,88 %
gefunden 5,64 %.

Calciumsalz wird durch Neutralisation des Nitrokörpers mit Kalkwasser beim Eindampfen als gelbe Masse erhalten, die nicht kristallinisch gewonnen werden konnte und unter allen Bedingungen gelb blieb.

Von den anderen Salzen aus p-Nitrophenylnitromethan sind tief gelb das Mercuro-, Mercuri- und Bleisalz.

Salze aus Ortho-Nitrophenylnitromethan.



(1)
(2)

O-Nitrophenylnitromethan kann nach dem Verfahren, das Hantzsch und Veit[1]) für die Darstellung der Para-Verbindung angewandt haben, ziemlich glatt aus Orthonitrobenzylchlorid, nämlich in einer Ausbeute von etwa 60 % erhalten werden.

Die Salze des o-Nitrophenylnitromethans sind mit Ausnahme des Kaliumsalzes sehr schwer kristallinisch zu erhalten. Aber auch dieses von Holleman[2]) beschriebene rote Salz lieferte keine der andersfarbigen Modifikationen, wie sie bei der Para-Verbindung auftreten. Dasselbe gilt auch für sämtliche anderen Salze aus der Orthonitroverbindung.

Doch besitzen die Salze mit verschiedenen „farblosen" Metallen drei verschiedene Farben; rot sind nämlich das Natrium- und Kaliumsalz; gelb die meisten anderen Salze (von Li, NH_4, Pb, Ag), während das Mercurosalz olivgrün ist. Diese verschiedenfarbigen Orthosalze entsprechen also den roten, gelben und grünen Modifikationen des Kaliumsalzes aus dem Paranitrokörper und sind jedenfalls auch analog konstituiert. Ein Repräsentant der violetten Salze ist in der Orthoreihe nur beim Kaliumsalz angedeutet.

Das Kaliumsalz entsteht als ein roter Niederschlag aus der benzolischen Lösung des o-Nitrophenylnitromethans durch Kaliumäthylat,[3]) aber am besten dadurch, daß man die ätherische Lösung des Nitrokörpers mit der berechneten Menge von konzentrierter Kalilauge durchschüttelt und Alkohol

---

[1]) Berl. Ber. **32**, 607.

[2]) Rec. trav. chim. **15**, 365.

[3]) Bei — 75° tritt weder ein Niederschlag noch eine rote Farbe auf. Letztere erscheint erst bei etwa — 50° und die Fällung des Salzes erst bei etwa — 30°. Dasselbe gilt für die Bildung des Natriumsalzes.

vorsichtig hinzufügt bis die Flüssigkeiten beim weiteren Schütteln homogen werden. In diesem Augenblick scheidet sich das Kaliumsalz in langen, zarten, seidenglänzenden Nadeln mit 2 Mol. Kristallwasser aus. Es ist in Wasser und Alkohol sehr löslich, verliert bei 100° 1 Mol. Wasser und wird dabei viel tiefer rot. Beim Erhitzen auf 130° zersetzt es sich; die in der Parareihe hierbei auftretende violette Form ist hier nur dadurch angedeutet, daß sich bei 130° violette Ränder an den schon partiell zersetzten Kristallen zeigen.

Analysen.

0,2557 g luftgetrocknetes Salz verloren bei 100° 0,0200 g.

$C_7H_5O_4N_2K \cdot 2H_2O$; berechnet für $1H_2O = 7{,}03\,\%$
gefunden $7{,}82\,\%$.

I. 0,1617 g lufttrockens Salz gaben 16,0 ccm N_2 (bei 21° und 753 mm.

II. 0,1461 g lufttrockenes Salz gaben 14,3 ccm N_2 (bei 20° und 754 mm).

Für $C_7H_5O_4N_2K + 2H_2O$: berechnet $N = 10{,}94\,\%$
gefunden 1. $11{,}28\,\%$, 2. $11{,}21\,\%$.

III. 0,1271 g bei 100° getrocknetes Salz gaben 13,3 ccm N_2 (19,5° und 740 mm).

Für $C_7H_5O_4N_2K + H_2O$: berechnet $N = 11{,}78\,\%$
gefunden $11{,}77\,\%$.

Das Natriumsalz ist viel schwieriger kristallinisch zu erhalten als das eben besprochene Kaliumsalz; es kristallisiert unter den beim Kaliumsalz angegebenen Bedingungen erst im Kältegemisch in roten Tafeln. Es schmilzt bei 224° unter Zersetzung.

Das Lithiumsalz ist, im Gegensatze zum Kalium- und Natriumsalz, von gelber Farbe, aber so leicht löslich in Wasser, daß es nicht kristallinisch erhalten werden konnte.

Das Ammoniumsalz wird durch Einleitung von Ammoniak in die toluolische Lösung des Nitrokörpers

orangefarben gefällt, verliert Ammoniak sehr rasch bei gewöhnlicher Temperatur und läßt dabei den ursprünglichen Nitrokörper zurück. So entsteht es auf die obige Weise rasch nur bei 0°, während es schon bei 25° überhaupt nicht mehr gefällt wird.

Durch doppelte Umsetzung aus dem Kaliumsalz wurden erhalten:

Silbersalz, gelb, ziemlich beständig;
Bleisalz, gelb;
Mercurisalz, gelb;
Mercurosalz, olivgrün.

Salze aus Isonitrosoacetessigester

$CH_3 \cdot CO \cdot CNOH \cdot COOC_2H_5$

wurden nach der Methode von L. Wolf[1]) in sehr guter Ausbeute erhalten. Wird das der Erstarrung des hygroskopischen Esters hinderliche Wasser dadurch ausgetrieben, daß man das Reaktionsprodukt eine Stunde auf dem kochenden Wasserbad im Vakuum erhitzt, so erstarrt das Öl sofort bei gewöhnlicher Temperatur zu fast völlig reinem Isonitrosoacetessigester.

Isonitrosoacetessigester ist bekanntlich farblos, löst sich aber in Alkalien mit intensiv gelber Farbe. Die Salze sind alle tief farbig (gelb), sehr leicht zersetzbar und deshalb zu einer eingehenden Untersuchung nicht wohl geeignet.

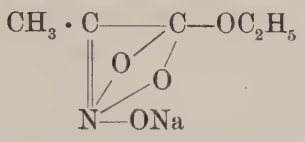
Das Natriumsalz, das am leichtesten erhalten wird, existiert außerdem noch in einer roten Modifikation, gerade wie das Natriumsalz aus Phenylmethyl-Nitropyrazolon. Diese Art Isomerie tritt überhaupt merkwürdigerweise am häufigsten bei den Natriumsalzen auf.

Bezeichnet man von den zwei isomeren Formen diejenige als Syn-Salz, bei welcher die beiden negativen Gruppen

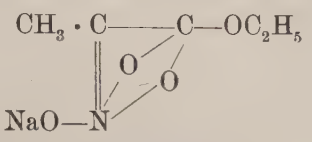
---

[1]) Ann. Chem. **325**, 134.

mit dem Natrium auf derselben Seite sich befinden, und das entgegengesetzt konfigurierte Salz als Antiform, so hat man:



Syn-Salz, rot.



Anti-Salz, gelb.

Damit stimmt überein, daß die rote Form auch hier die primäre, aber bei gewöhnlicher Temperatur labile Modifikation ist.

Natriumsalze. Durch Zusatz von wasserfreier Natriumäthylatlösung auf eine absolut ätherische Lösung des Isonitrosokörpers fällt kein Niederschlag aus; es muß erst Wasser hinzugesetzt werden, bevor er erscheint. Ist der Wasserzusatz zur Bildung eines Salzes mit 2 Mol. Kristallwasser ungenügend, so scheidet sich das Salz mehr oder minder rot aus; erst bei Gegenwart von mehr als 2 Mol. Wasser wird es tiefgelb niedergeschlagen und aus 90%igem Alkohol in schönen, dicken, gelben Prismen mit 2 Mol. Kristallwasser erhalten.[1]) Beim Umkristallisieren muß jedoch große Vorsicht beobachtet werden, da sich das Salz bei höherer Temperatur sehr leicht zersetzt und seine Zersetzung durch die entstandene Reaktionswärme so sehr beschleunigt werden kann, daß die Lösung mit explosivartiger Heftigkeit große Mengen ammoniakalischer Gase entwickelt und einen teerartigen Rückstand hinterläßt. Die Salze aus Nitrosoacetessigester können leicht durch Titration mit Säuren analysiert werden, da die Farbe der Salzlösungen sehr intensiv gelb, die der freien Säure aber farblos sind.

Analyse.

1. 0,2922 g Salz verbrauchten 12,05 ccm H_2SO_4 } (1 ccm = 0,00261 g Na).
2. 0,8428 g „ „ 34,25 „ „ }
3. 0,5647 g krist. Salz gaben 0,1877 g Na_2SO_4

[1]) Vergl. Bouveault und Wahl, Bull. soc. chim. **33**, 559.

Für $C_6H_8O_4NNa + 2H_2O$ berechnet Na = 10,60%

gefunden { 1. 10,76%
2. 10,60%
3. 10,75%.

Beim Stehen im Exsikkator verliert das Salz sein Kristallwasser und wird dunkelrot, hierbei aber gleichzeitig auch etwas zersetzt. Rasch erhitzt, schmilzt es bei 94° unter Zersetzung.

Das Kaliumsalz, in derselben Weise gewonnen, kristallisiert aus Alkohol in gelben Prismen mit 2 Mol. Kristallwasser und wird auch beim Stehen im Exsikkator rot; es scheint aber noch unbeständiger als das Natriumsalz zu sein und schmilzt bei 84° unter Zersetzung.

Analyse.

0,4712 g Substanz verbrauchten 17,8 ccm H_2SO_4 (1 ccm = 0,004425 g K).

Für $C_6H_8O_4NK + 2H_2O$ berechnet K = 16,74%

gefunden 16,72%.

Silbersalz und Bleisalz aus Nitrosoacetessigester entstehen als gelbe, sehr zersetzliche Niederschläge beim Hinzufügen von Silbernitrat oder Bleiacetat zur wässerigen Lösung der Alkalisalze.

Das Ammonsalz konnte nicht gewonnen werden, denn beim Einleiten von trockenem Ammoniakgas in die toluolische Lösung des Isonitrosokörpers tritt zuerst eine gelbe Färbung auf, dann wird ein zähes Öl ausgeschieden, das selbst bei tiefer Temperatur nicht zum Erstarren zu bringen ist. Wahrscheinlich ist es ein Gemisch von Ammonsalz und Säureamid.

Elektrische Leitfähigkeit der wässerigen Lösung des Isonitrosoacetessigesters und seines Natriumsalzes.

Der Isonitrosokörper wurde zum Zwecke der Leitfähigkeitsbestimmung in das leicht kristallisierbare Natrium-

salz verwandelt, durch vorsichtiges Ansäuern regeneriert und nach dem Ausschütteln mit Äther und Abdestillieren desselben durch längeres Stehen im Vakuum über Schwefelsäure getrocknet. Die wässerigen Lösungen ergaben dann bei 25° C:

V	M	K = 100 k	Mittel
110,8	1,0	$6{,}3 \times 10^{-6}$	$7{,}0 \times 10^{-6}$
35,6	0,63	$7{,}8 \times 10^{-6}$	

Diese Werte von K sind nur annähernd genau, denn die Säure wird zwischen den platinisierten Elektroden rasch unter Zunahme des Leitvermögens zersetzt. Die gefundene Affinitätskonstante ist also zweifellos größer als die wahre Konstante. Isonitrosoacetessigester ist also als Säure von der Größenordnung des Schwefelwasserstoffs ($K = 5{,}7 \times 10^{-6}$) und erheblich schwächer als Kohlensäure ($K = 3{,}04 \times 10^{-5}$).

Das Natriumsalz dieser schwachen Säure sollte demnach in wässeriger Lösung recht stark hydrolytisch gespalten werden. Die Lösung aber ist nur sehr schwach alkalisch und die Differenz zwischen dem Molekularleitvermögen bei V_{1024} und V_{32} ($\Delta_{1024-32}$) ganz normal:

V	M	$\Delta_{1024-32}$
32	70,4	10,3
1024	80,7	

Isonitrosoacetessigester ist also eine Pseudosäure, bezw. nach Euler zugleich ein amphoterer Elektrolyt.

Die folgenden Tabellen (S. 62 u. 63) geben eine Übersicht über die verschiedenfarbigen Salze (und Lösungen) der hier behandelten Nitrokörper (mit Ausnahme der Nitrofettsäureester), wobei die Salze aus Paranitrophenylnitromethan wegen ihrer Wichtigkeit und Mannigfaltigkeit vorangestellt seien.

Salze aus Paranitrophenyl-Nitromethan.

	Lithium	Natrium	Kalium	Rubidium	Caesium	Ammonium	Barium
Aus Wasser bei Zimmertemperatur	goldgelb $3\,H_2O$	rot $3\,H_2O$	goldgelb $2\,H_2O$	goldgelb $2\,H_2O$	goldgelb $2\,H_2O$	gelb (braun)	gelb (braun) $2\,H_2O$
Aus Wasser bei etwa —14°	goldgelb	grün aus verd. Lösung gelb und grün aus konz. Lösung	goldgelb	goldgelb	grün	grün	gelb
Farbe, wenn teilweise entwässert	—	rot bei 100° $^1/_4\,H_2O$	rot bei 100° $^1/_4\,H_2O$	—	rot bei 50° $1\,H_2O$	—	rot bei 100° $^1/_4\,H_2O$
Farbe, wenn vollkommen entwässert	goldgelb	rot bei 130°	violett bei 130°	violett bei 100°	violett bei 100°	gelb	—
Farbe beim Stehen des wasserfreien Salzes an der Luft	goldgelb	rot	grün $2\,H_2O$	grün $2\,H_2O$	rot bei Zimmertemperatur grün bei —14° C	—	—

Nitromalon-amid	Nitromalon-äther	Nitrobarbitur-säure	Dimethylnitro-barbitursäure	Phenyl-methyl-nitropyrazolon	o-Nitro-Phenyl-nitromethan	Isonitroso-acetessigäther
NH_4 farblos	NH_4 farblos	NH_4 farblos	NH_4 farblos	NH_4 gelb	NH_4 orange-gelb	NH_4 —
Li —	Li —	Li —	Li —	Li gelb	Li gelb	Li —
Na farblos	Na farblos	Na farblos	Na gelb	Na gelb / rot	Na rot	Na gelb / rot
K farblos	K farblos	K farblos	K gelb	K gelb	K rot	K gelb
Rb —	Rb —	Rb —	Rb gelb	Rb —	Rb —	Rb —
Cs —	Cs —	Cs —	Cs gelb	Cs —	Cs —	Cs —
Ba —	Ba —	Ba farblos	Ba gelblich-weiß	Ba —	Ba —	Ba —
Ag farblos	Ag farblos	Ag farblos	Ag farblos	Ag farblos	Ag gelb	Ag gelb
Hg' —	Hg' —	Hg' farblos	Hg' —	Hg' farblos	Hg' grün	—
Pb —	Pb farblos	Pb farblos	Pb —	Pb —	Pb gelb	—
Jon farblos	Jon gelb	Jon gelb	Jon gelb	Jon gelb	Jon gelb	Jon gelb
Affinitäts-konstante $K=5{,}8\times10^{-2}$	Affinitäts-konstante $K=7{,}3\times10^{-2}$	—	—	—	—	Affinitäts-konstante $K=7\times10^{-6}$

Alkylierungsprodukte aus Nitromalonester, Nitrobarbitursäure und Dimethylnitrobarbitursäure.

Die Entdeckung verschiedenfarbiger Salzreihen regte, namentlich bei denjenigen Nitrokörpern, aus denen farblose und farbige Salze hervorgehen, zu Versuchen an, durch deren Alkylierung verschiedenfarbige, vor allem farbige und farblose Ester von der den Salzen erteilten Konstitution zu erhalten, wodurch letztere direkt bewiesen worden wäre. Diese Versuche waren freilich schon deshalb wenig aussichtsvoll und auch tatsächlich insofern wenig erfolgreich, als Aci-Nitroester bekanntlich sehr zersetzlich und deshalb nur in Ausnahmefällen isolierbar sind. So konnten isomere farbige und farblose Ester aus keinem der hier behandelten Nitrokörper und nur aus Dimethylnitrobarbitursäure ein relativ beständiger farbloser Aci-Ester gewonnen werden.

Das Silbersalz des Nitromalonsäureesters lieferte bei der Alkylierung außer dem „Kohlenstoffester", dem Nitroisobernsteinsäureester, nur die Zersetzungsprodukte des „Sauerstoffesters", nämlich analog dem Zerfall des Phenylazoäthylidennitronsäureesters nach E. Bamberger [1]), Formaldehyd und regenerirten Nitromalonsäureester, indem sich die Gruppe $C:NOOCH_3$ intramolekular oxydiert zu $C:NOH$ und CH_2O. Durch den Verlauf dieser Alkylierung:

$$CHNO_2(COOC_2H_5)_2 \begin{cases} \nearrow CH_3 \cdot CNO_2(COOC_2H_5)_2 \\ \searrow [C:NOOCH_3(COOC_2H_5)_2] \longrightarrow \end{cases}$$

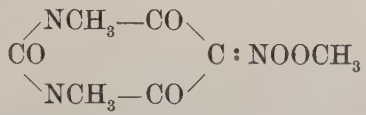
$$C:NOH(COOC_2H_5)_2 + CH_2O$$

gibt sich übrigens der Nitromalonsäureester als eine typisch tautomer reagierende Verbindung zu erkennen.

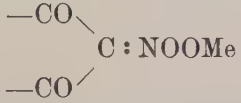
Nitrobarbitursäure läßt sich nur sehr schwierig und nicht glatt alkylieren; wohl aber entsteht aus Dimethylnitro-

[1]) Berl. Ber. **35**, 54.

barbitursäure ein relativ beständiger Ester, der zufolge seiner Spaltung durch Alkalien in Formaldehyd und die Zersetzungsprodukte der Dimethylviolursäure (Nitrosomalonsäure, Kohlensäure und Methylamin) ein Nitronsäureester und wegen seiner Farblosigkeit der echte Aci-Ester der Dimethylnitrobarbitursäure



sein muß. Dieser Ester gehört also zu derselben Reihe, wie die farblosen Salze dieser Säure, und bestätigt somit durch seine Konstitution, daß auch die farblosen Salze die analoge Gruppierung



enthalten. Daß ein den gelben isomerisierten Chromo-Salzen entsprechender gelber Chromo-Ester bei dieser nur langsam verlaufenden Alkylierung nicht erhalten werden konnte, darf in Anbetracht der großen Unbeständigkeit der farbigen Chromo-Nitrophenolester nicht Wunder nehmen.

Methylierung des Nitromalonsäureesters.

Ulpiani[1]) hat bereits durch Erhitzen von Nitromalonester-ammonium mit Methyljodid das echte Nitroderivat, den Isonitrobernsteinester $CH_3 \cdot CNO_2(COOC_2H_5)_2$ beobachtet. Da Sauerstoffester, bezw. Nitronsäureester bisher nur aus Silbersalzen erhalten worden sind, das Silbersalz des Nitromalonesters aber nicht leicht in größerer Menge ohne Zersetzung zu erhalten ist, wurde die von Purdie[2]), Lander[3]) u. a. benutzte Methylierungsmethode angewandt.

[1]) Atti. R. Accad. **12,** 1439.
[2]) Journ. chem. soc. 1899 **75,** 157.
[3]) Journ. chem. soc. 1900 **76,** 729.

19 g Nitromalonester (1 Mol.) und 30 g Methyljodid (2 Mol.) wurden in absolutem Äther gelöst und sog. trockenes Silberoxyd ($1^1/_4$ Mol.) in kleinen Mengen hinzugesetzt. Die Reaktion beginnt von selbst unter schwacher Wärmeentwicklung und wird nach allmählichem Zusatz des Silberoxyds durch mehrstündiges Erhitzen des Gemisches auf dem Wasserbad am Rückflußkühler vollendet. Die ätherische Flüssigkeit wurde dann von dem gebildeten Jodsilber und dem unverändertem Silberoxyd (das zum Teil zu metallischem Silber reduziert war) abfiltriert, der Äther abdestilliert und das zurückbleibende Öl einer fraktionierten Destillation im Vakuum unterworfen. Durch nochmalige Wiederholung der Destillation wurden zwei Fraktionen erhalten; die höher siedende erwies sich als Nitroisobernsteinsäureester, die niedriger siedende als Isonitrosomalonsäureester.

Nitroisobernsteinester $NO_2 \cdot C(CH_3)(COOC_2H_5)_2$, dessen Siedepunkt von Ulpiani nicht angegeben ist, destilliert bei 13 mm gegen 108°.

Analyse.

0,1650 g gaben 0,0903 g H_2O und 0,2651 g CO_2.

Für $C_8H_{13}O_6N$ berechnet H = 5,94% C = 43,84%
gefunden H = 6,07% C = 43,80%.

Als Nitroisobernsteinsäureäther wurde er identifiziert durch seine Verseifung zu

Nitropropionsäureester $CH_3 \cdot CH(NO_2) \cdot COOC_2H_5$, welche nach folgender, wesentlich verbesserter, Methode durchgeführt, zugleich die beste Darstellungsart dieser Verbindung ist.

10 g Nitroisobernsteinsäure werden in Alkohol gelöst und mit $^1/_2$ Mol. konzentrierter Sodalösung solange erwärmt, bis eine Probe beim Zusatz von Wasser kein Öl mehr ausscheidet. Nach der Entfernung des Alkohols schied sich beim Ansäuern mit verdünnter Schwefelsäure ein grünliches Öl

aus, welches mit Äther ausgeschüttelt und mit Wasser gewaschen, bei 20 mm gegen 80° destillierte. Um den Nitropropionsäureester analysenrein zu gewinnen und zugleich zu identifizieren, wurde er in das Ammonium- und Natriumsalz verwandelt, die sich durch Analyse und Schmelzpunkt (119° und 205°) als Ammon- resp. Natriumsalz des α-Nitropropionesters erwiesen.

Analysen.

0,1163 g Ammonsalz gaben 17,8 ccm N_2 (bei 21° und 752 mm).

Für $C_5H_8O_4N \cdot NH_4$ berechnet N = 17,07 %
gefunden 17,32 %.

0,1655 g Natriumsalz (bei 100° getrocknet) gaben 12,25 ccm N_2 (bei 21° und 744 mm).

Für $C_5H_8O_4Na$ berechnet N = 8,28 %
gefunden 8,22 %.

Die Untersuchung der bei 168° (17 mm) siedenden Verbindung erwies sie als Isonitrosomalonsäureester

$$C : NOH(COOC_2H_5)_2$$

Analyse.

0,1978 g gaben 0,3212 g CO_2 und 0,1068 g H_2O
0,4140 g „ 26,6 ccm N_2 (bei 17° und 749 mm).

Für $C_6H_{11}O_5N$ berechnet C=44,44 % H=5,82 % N=7,4 %
gefunden C=44,26 % H=5,99 % N=7,5 %.

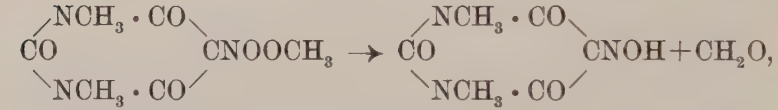
Der Isonitrosomalonester ließ sich dadurch identifizieren, daß bei der Behandlung mit einer konzentrierten Ammoniaklösung das kristallisierte Ammonsalz des Isonitrosomalonamids $NH_4O{-}N : C(CONH_2)_2$ entstand, das eine charakteristische violette Färbung mit Eisensulfat gab, und durch Oxydation mit Kaliumpermanganat in das bei 172° schmelzende Nitromalonamid verwandelt wurde.

Die Entstehung des Isonitrosomalonesters ist nur durch die Bildung eines Sauerstoff-Esters aus Nitromalonester und

dessen Spaltung in Formaldehyd und Isonitrosomalonester zu erklären. Damit ist die Reduktion des Silberoxydes in dem obenerwähnten Versuch (S. 65) aufgeklärt. Die hierbei gebildete Ameisensäure ließ sich bei einem zweiten Versuch durch Anwendung überschüssigen Silberoxyds auch nachweisen.

Methylierung der Dimethylnitrobarbitursäure.

Wie schon Holleman[1]) fand, und auch bestätigt wurde, reagiert das trockne Silbersalz dieser Säure mit Jodmethyl und Äther kaum. Da aber doch nach stundenlangem Kochen eine kleine Menge der bei 121° schmelzenden Dimethylviolursäure im Ätherrückstand gefunden wurde — zweifellos als Zersetzungsprodukt des primär gebildeten Aci-Esters:



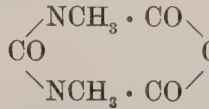
so wurden die Methylierungsversuche vielfach abgeändert, waren aber erst dann von Erfolg begleitet, als das Silbersalz in einem wasserfreien Lösungsmittel (Acetonitril) gelöst angewandt wurde. Alsdann entstanden durch Jodmethyl in guter Ausbeute (bis zu 60%) der Aci-Nitroester und nebenbei auch noch in geringer Menge dessen Spaltungsprodukte, Formaldehyd und Dimethylviolursäure.

9 g Silbersalz wurden in Acetonitril gelöst und mit 8 g (2 Mol.) Jodmethyl versetzt, wobei sehr rasch Jodsilber abgeschieden wurde. Das Acetonitril wurde unter vermindertem Druck abdestilliert, wobei gleichzeitig etwas Formaldehyd überging, der durch alle seine Reaktionen nachgewiesen wurde. Der Rückstand wurde einigemal mit siedendem Benzol extrahiert; nach dessen Entfernung hinterblieb eine weiche Masse, die durch Reiben mit etwas Wasser einen

[1]) Rec. trav. chim. **16**, 162.

farblosen, festen Körper gab. Dieser wurde abgesaugt und aus Alkohol umkristallisiert. Er erwies sich als reiner

Aci-Dimethylnitrobarbitursäuremethylester.



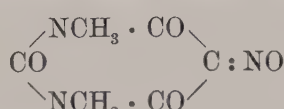
Er ist in sämtlichen organischen Lösungsmitteln leicht löslich. Aus Alkohol kristallisiert er in flachen Tafeln, aus Benzol in langen dünnen Nadeln. Auch aus heißem Wasser läßt er sich, was für einen Nitronsäureester bemerkenswert ist, völlig unverändert umkristallisieren. Er schmilzt bei 137°, zersetzt sich aber bei etwas höherer Temperatur unter Entwicklung roter Stickoxydgase.

Analyse.

0,2171 g gaben 0,3124 g CO_2 und 0,0798 g H_2O
0,1817 g gaben 30,8 ccm N_2 (bei 18° und 750 mm).

Für $C_7H_9O_5N_3$ berechnet C = 39,07%, H = 4,19%, N = 19,54%
gefunden C = 39,36%, H = 4,08%, N = 19,64%

Daß dieser Ester trotz seiner großen Stabilität gegen Wasser ein wahrer Nitronsäureester mit der Gruppe $C:NOOCH_3$ ist, folgt daraus, daß er durch Natron rasch unter Bildung von Formaldehyd zerlegt wird, der sich durch seinen stechenden Geruch und die Reduktion ammoniakalischer Silberlösung zu erkennen gab. Statt des anderen zu erwartenden Produktes, der Dimethylviolursäure, ließ sich nur deren durch Alkalien gebildetes Spaltstück, die Isonitrosomalonsäure durch deren Eisenchloridreaktion, außerdem aber auch Kohlensäure und Methylamin nachweisen; der Aci-Dimethylnitrobarbitursäureester wird also durch Alkalien folgendermaßen gespalten:



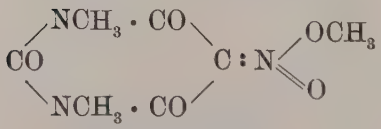
$$= CO_3Na_2 + 2\,H_2NCH_3 + CH_2O + (COONa)_2C:NOH$$

Übrigens gelang es, bei der vorher besprochenen Alkylierung des Silbersalzes der Dimethylnitrobarbitursäure außer dem Formaldehyd auch Dimethylviolursäure als Nebenprodukt bezw. Spaltungsprodukt des Aci-Esters nachzuweisen. Sie fand sich in den letzten Mutterlaugen, nachdem der Aci-Ester fast völlig auskristallisiert war.

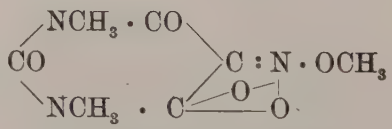
Sehr auffallend ist es, daß der Ester gegen Säuren so außerordentlich beständig ist, daß er durch sie höchstens spurenweise gespalten werden konnte. Wird er stundenlang mit verdünnter oder rauchender Salzsäure gekocht oder selbst auf 120° erhitzt, so tritt keine Veränderung ein, obgleich der Ester in der heißen Flüssigkeit löslich ist. Bei einem anderen Versuch wurde der Ester mit rauchender Schwefelsäure, in der er sich leicht löst, mehrere Stunden auf 100° erhitzt, schied sich aber nach Zusatz von Wasser auch fast unverändert wieder aus.

Jedoch enthielt die Mutterlauge eine sehr kleine Menge Dimethylviolursäure, da die rote Farbe ihrer Salzlösungen durch Hinzufügen von Natron hervorgerufen wurde.

Die große Stabilität dieses farblosen Aci-Nitroesters und besonders seine Nichtverseifbarkeit durch Wasser und Säuren ist besonders auffallend im Vergleich zu der großen Labilität und Verseifbarkeit der farbigen Aci- oder Chromo-Nitrophenoläther. Dieser anscheinende Widerspruch weist darauf hin, daß dieser farblose Aci-Nitroester und die farbigen Chromo-Nitroester verschieden konstituiert sind, nämlich genau so, wie die farblosen und farbigen Salze oder mit anderen Worten: daß außer dem farblosen stabilen Aci-Nitroester der Dimethylnitrobarbitursäure (1) noch ein farbiger leicht verseifbarer „Chromo-Nitroester“ vom Typus der farbigen Salze (2) existieren sollte:



(1) farbloser Aci-Ester

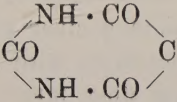


(2) farbiger Chromo-Ester.

Daß dieser vermutlich sehr labile Chromo-Ester unter den Reaktionsbedingungen, zumal aus dem konstitutiv verschiedenen, weil farblosen Silbersalz nicht entstehen wird, ist begreiflich. Doch wird auf seine intermediäre Bildung durch die folgende Reaktion hingewiesen, die ohne dem nicht erklärlich wäre: Digeriert man die gelbe wässerige Lösung des Silbersalzes, das also als Chromo-Salz gelöst ist, mit Jodmethyl, so wird sehr rasch Jodsilber abgeschieden; allein das Filtrat ergibt beim Verdunsten als einziges Produkt in theoretischer Ausbeute reine Dimethylnitrobarbitursäure. Es ist demnach (ganz ähnlich wie bei der Reaktion zwischen Chromo-Nitroformsilber und Jodmethyl) anzunehmen, daß ein Ester zwar primär gebildet, aber sofort verseift worden ist. Da nun aber der farblose Aci-Ester in wässeriger Lösung überhaupt nicht verseift wird, muß ein anderer, verseifbarer Ester entstanden sein — und dies kann nur der Chromo-Ester sein, der auch aus der Chromo-Salzlösung zu erwarten ist und nach Analogie mit den Chromo-Nitrophenoläthern äußerst leicht verseifbar sein muß.

Die Methylierung der Nitrobarbitursäure

führte bisher nicht zu dem analogen farblosen Aci-Ester



geschweige denn zu einem isomeren farbigen Chromo-Ester.

Das Monosilbersalz entsteht zwar leicht aus der Säure durch Silbernitrat, ist aber in Acetonitril und anderen indifferenten Medien nicht löslich und auch nach anderen vielfach abgeänderten Methoden nicht zu alkylieren, sondern reagiert mit Jodmethyl überhaupt nicht.

Etwas besser, aber auch sehr langsam, reagiert das aus der Säure durch überschüssiges Silberacetat fällbare gelbe Tri-Silbersalz $C_4O_5N_2Ag_3$. Dasselbe liefert nach tagelangem Erwärmen mit Jodmethyl und absolutem Äther geringe Mengen (höchstens 5—7%), manchmal aber nur Spuren

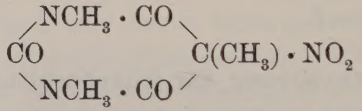
eines farblosen Körpers von der empirischen Formel des Nitrobarbitursäure-Trimethyläthers $C_4O_5N_3(CH_3)_3$, also eines Isomeren des eben besprochenen Aci-Dimethylnitrobarbitursäureesters. Dieser neue Ester ist mit Alkohol zu extrahieren und kristallisiert daraus oder auch aus heißem Wasser in langen dünnen Nadeln vom Smp. 119°. Er ist in Chloroform, Aceton und Benzol sehr leicht, in Äther, Alkohol und Ligroin sowie in heißem Wasser ziemlich leicht, in kaltem Wasser aber kaum löslich und von neutraler Reaktion.

Analyse.

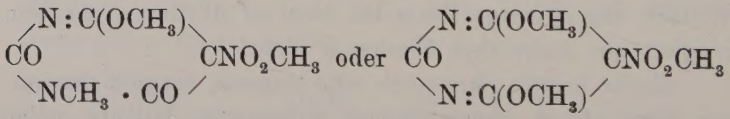
0,1173 g gaben 0,1682 g CO_2 und 0,0445 g H_2O.

Für $C_7H_9O_5N_3$ berechnet C = 39,07 %, H = 4,19 %
gefunden C = 39,14 %, H = 4,21 %.

Die Konstitution dieses Esters konnte noch nicht sicher bestimmt werden. Daß er nicht der C-Methylester der gewöhnlichen Dimethylnitrobarbitursäure ist,



geht wohl ziemlich sicher daraus hervor, daß er durch Natron verseift wird unter Bildung einer gelben alkalischen Lösung. Durch verdünnte Salzsäure wird er beim Kochen langsam in eine farblose, erst über 300° schmelzende, in Wasser sehr leicht lösliche Säure übergeführt, die von Alkalien mit gelber Farbe aufgenommen wird. Ob in dem Trimethylester eine oder zwei Methoxyle anzunehmen sind gemäß der Formeln



muß dahingestellt bleiben. Die Versuche wurden wegen der geringen Ausbeute an diesem Ester nicht weiter fortgeführt.

Lebenslauf.

Ich, Arthur Henry Salway, wurde am 27. Mai 1881 als Sohn des Kaufmanns William Thomas Salway zu Chesterfield (England) geboren. Nachdem ich von 1896 bis 1900 die „High School“ zu Nottingham absolviert hatte, studierte ich an der Universität London und bestand dort im Oktober 1902 das „Bachelor of Science“-Examen. Behufs Erwerbung der Doktorwürde arbeitete ich vom Oktober 1902 bis Oktober 1904 im chemischen Laboratorium der Universität Nottingham, vom Oktober 1904 bis Juli 1906 im chemischen Laboratorium der Universität Leipzig.